

Генерация и удаление адатом-индуцированных электронных состояний на поверхности Cs/GaAs(001)

А. Г. Журавлев, В. Л. Альперович¹⁾

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

Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 18 сентября 2008 г.

На поверхности Cs/GaAs(001) наблюдалось немонотонное поведение изгиба зон φ_S как функции це-зивого покрытия θ в виде нескольких максимумов и минимумов, что свидетельствует о формировании квазидискретного спектра адатом-индуцированных поверхностных электронных состояний. Гистерезис зависимости $\varphi_S(\theta)$ при адсорбции и последующей термодесорбции цезия указывает на метастабильность системы Cs/GaAs(001).

PACS: 68.35.Bs, 73.61.Ey, 78.66.Fd

Вопросы о микроскопической природе электронных состояний и механизмах формирования изгиба зон на поверхности полупроводников A^3B^5 с адсорбированными слоями металлов исследуются и обсуждаются в литературе уже несколько десятилетий, однако ясные и убедительные ответы не получены даже для системы Cs/GaAs, которая важна для применений и считается модельной [1, 2]. Обратимые изменения изгиба зон на поверхности GaAs при поочередной адсорбции цезия и кислорода, наблюдавшиеся как при низкой [3], так и при комнатной температуре [4], свидетельствуют о доминирующем влиянии поверхностных состояний (ПС), обусловленных адатомами [1, 2, 5], а не собственными дефектами полупроводника, возникающими за счет энергии, выделяемой при адсорбции [6].

При нанесении цезия и других щелочных металлов на поверхность p -GaAs наблюдается немонотонная зависимость изгиба зон φ_S от величины покрытия θ : φ_S быстро увеличивается при малых $\theta \sim 0.01$ –0.1 монослоя (ML), достигает максимума, затем плавно снижается и выходит на насыщение при $\theta \geq 0.3$ –0.5 ML. Такое поведение характерно как для неполярной грани GaAs(110), которая может быть получена сколом в вакууме, имеет простую структуру (1×1) и характеризуется начальным состоянием “плоских зон” $\varphi_S \approx 0$ [2, 3, 7], так и для полярных граней [4], на которых наблюдаются сложные сверхструктурные реконструкции [1] и, как правило, имеется некоторый начальный изгиб зон, обусловленный электронными состояниями чистой реконструированной поверхности. Согласно [1, 2, 5],

при малых θ изолированные, невзаимодействующие электроположительные адатомы формируют донорное ПС в запрещенной зоне, которое отдает электрон в объем p -GaAs и заряжает поверхность. Как следствие, изгиб зон вначале увеличивается, а затем, когда уровень Ферми на поверхности приближается к адатом-индуцированному донорному уровню, достигает максимального значения. Дальнейшее плавное снижение φ_S при увеличении θ обусловлено изменением энергетического положения поверхностного донорного уровня под влиянием адатом-индуцированных микродиполей [5]. Окончательная “стабилизация” величины φ_S при $\theta \geq 0.5$ ML связана с формированием “металлического” спектра ПС, когда происходит конденсация адатомов в металлические кластеры [8–10], и далее при $\theta \geq 1$ ML формируется барьер Шоттки [1, 2].

Адсорбированные атомы могут различаться по степени аккомодации (от физадсорбции до хемосорбции) и занимать различные адсорбционные места на поверхности полупроводника. Кроме того, эффекты взаимодействия между адатомами приводят к зависимости энергии ПС от величины покрытия. Как следствие, адсорбция должна, в общем случае, порождать сложный спектр поверхностных электронных состояний, не ограниченный единственным донорным состоянием, в особенности на реконструированных полупроводниковых поверхностях. Однако о проявлениях такого спектра адатом-индуцированных ПС в поведении изгиба зон ранее не сообщалось.

В данной работе получены прямые экспериментальные свидетельства формирования сложного спектра поверхностных состояний в системе Cs/GaAs(001). Во-первых, в зависимости изгиба зон

¹⁾e-mail: alper@thermo.isp.nsc.ru

от концентрации адатомов обнаружено несколько максимумов и минимумов, обусловленных, по-видимому, генерацией ряда адатом-индуцированных поверхностных уровней. Во-вторых, установлено, что зависимость $\varphi_S(\theta)$ при адсорбции и термодесорбции цезия имеет вид петли гистерезиса, что свидетельствует о метастабильности поверхности Cs/GaAs.

Эксперименты выполнялись на эпитаксиальных арсенид-галлиевых UP⁺ структурах [11] с тонкими (~100 нм) слоями нелегированного *i*-GaAs, выращенными поверх сильнолегированных буферных слоев *p*⁺-GaAs (толщиной ~1 мкм и концентрацией акцепторов ~10¹⁸ см⁻³) на полуизолирующих GaAs(001) подложках методами молекуллярно-лучевой (МЛЭ) и МОС-гидридной (МОСГЭ) эпитаксий. На всех структурах получены сходные результаты. Чистые поверхности GaAs(001) получались удалением оксидов в растворе HCl в изопропиловом спирте в атмосфере сухого азота, переносом в сверхвысоковакуумную установку без контакта с воздухом и последующим прогревом в вакууме [12]. При переходе от As-обогащенной к Ga-обогащенной поверхности по мере увеличения температуры прогрева на поверхности GaAs(001) наблюдался ряд сверхструктурных реконструкций [12]. Нами использовался также эффект Cs-индуцированного снижения температуры перехода от As-обогащенной к Ga-обогащенной поверхности [13, 14]. Цезий наносился из тщательно обезгаженных прямонакальных источников. Калибровка величины Cs покрытия при адсорбции и термодесорбции проводилась с использованием данных по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [13] и флэш-десорбции [15, 16].

Поверхностное электрическое поле определялось по периоду осцилляций Франца-Келдыша (ОФК) в спектрах фотоотражения (ФО); по величине поля вычислялся изгиб зон φ_S [17]. Однородность электрического поля в приповерхностном слое *i*-GaAs обеспечивает высокую точность (~1–2%) определения поверхостного поля и изгиба зон. Традиционный алгоритм определения зависимости $\varphi_S(\theta)$, в котором нанесение цезия и измерение спектров ФО производятся раздельно по времени, описан в [4, 14, 17] и проиллюстрирован на рис.1. Видно, что нанесение цезия вызывает рост, а последующий прогрев – падение амплитуды и периода ОФК, что связано с генерацией и удалением адатом-индуцированных поверхностных состояний.

Для детального измерения зависимости $\varphi_S(\theta)$ нами предложен и реализован новый алгоритм, состоящий в измерении спектров фотоотражения одновре-

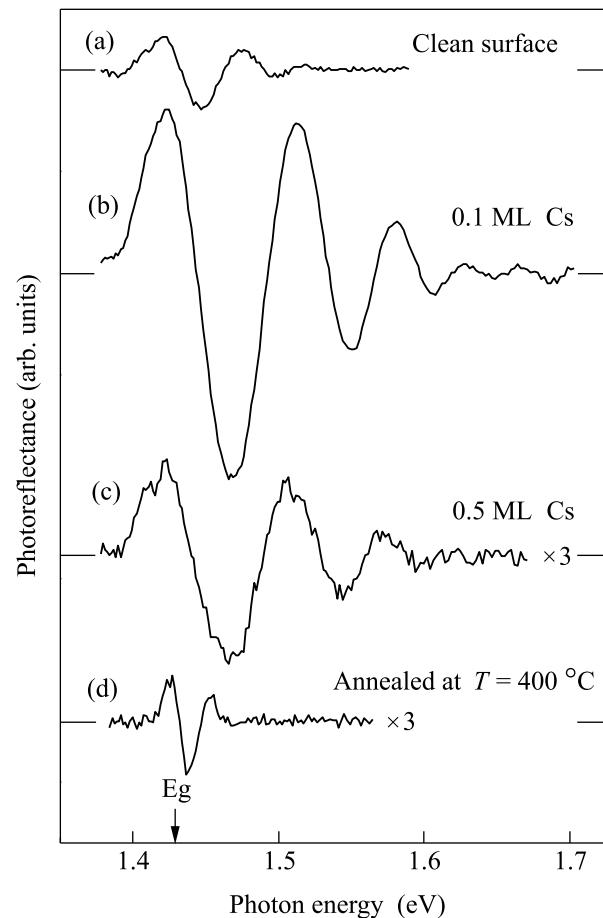


Рис.1. Спектры фотоотражения, измеренные на чистой As-обогащенной поверхности (а), после адсорбции Cs ((б) и (в)) и последующего отжига при $T=400^{\circ}\text{C}$ (д)

менно с непрерывным нанесением цезия. В результате получался двумерный массив величины сигнала ФО как функции энергии фотонов и времени нанесения цезия, которое определяет величину покрытия. Спектр ФО, соответствующий любому заданному покрытию, определялся интерполяцией полученного массива. Данный алгоритм позволил повысить точность измерения зависимости $\varphi_S(\theta)$ и в несколько раз сократить полное время эксперимента, что весьма существенно для минимизации влияния остаточной атмосферы вакуумной камеры на поверхность с адсорбированными слоями цезия. Нанесение цезия и измерение спектров ФО проводилось при комнатной температуре.

Для изучения трансформации спектра цезий-индуцированных состояний при изменении состава и структуры поверхности GaAs(001) дозовые зависимости изгиба зон были измерены при различных температурах прогрева $T = 400\text{--}620^{\circ}\text{C}$, проводившегося перед очередным нанесением цезия. На

рис.2 показана зависимость изгиба зон от времени нанесения цезия на As-обогащенную поверхность, а также дозовые зависимости, измеренные после

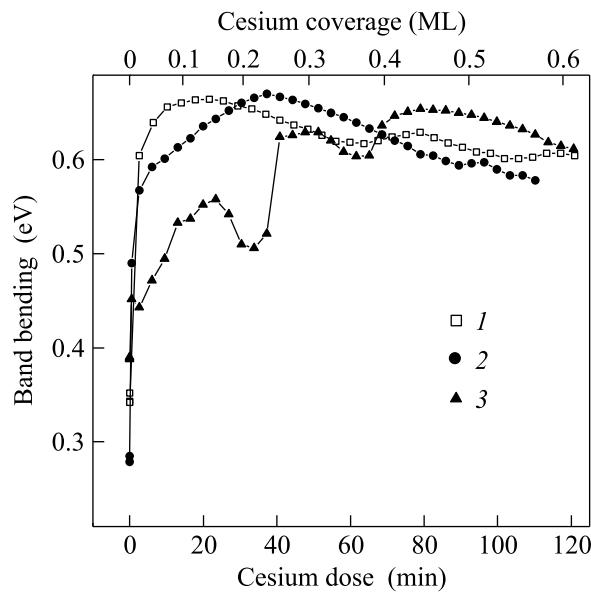


Рис.2. Дозовые зависимости изгиба зон при нанесении цезия на As-обогащенную поверхность (1), а также на Ga-обогащенные поверхности, полученные прогревом цезированного образца при $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2) и $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3). Верхняя шкала соответствует покрытию θ при нанесении Cs на As-обогащенную поверхность. Структура выращена методом МОСГЭ

прогревов цезированного образца при $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $580\text{ }^{\circ}\text{C}$. Исходная As-обогащенная поверхность подготовлена химическим удалением оксидов и прогревом в вакууме при температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ [12].

Из рис.2 видно, что измеренные дозовые зависимости изгиба зон имеют существенно различную форму. Зависимость с одним главным максимумом, наиболее близкая к наблюдавшейся ранее на поверхностях GaAs(110) с адсорбированными щелочными металлами [2, 3, 5], получена при адсорбции цезия на As-обогащенной поверхности. Однако и здесь проявляется более слабый, но надежно регистрируемый дополнительный максимум при $\theta\sim 0.45\text{ ML}$. Нанесение цезия после прогрева поверхности Cs/GaAs(001) при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к сдвигу основного и дополнительного максимумов в сторону больших доз (кружки на рис.2).

Наиболее сложные и интересные зависимости $\varphi_S(\theta)$ с “тонкой структурой”, состоящей из нескольких максимумов и минимумов, воспроизводимо наблюдались при нанесении цезия на Ga-обогащенную поверхность, полученную прогревом при относительно высоких температурах $T=540\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Треуголь-

никами на рис.2 показана такая зависимость, измеренная после прогрева при $T=580\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда “тонкая структура” выражена наиболее отчетливо. Помимо максимумов при $\theta\sim 0.15, 0.3$ и 0.45 ML , при малых покрытиях $\theta\leq 0.05\text{ ML}$ на зависимости $\varphi_S(\theta)$ проявляется особенность в виде дополнительной ступеньки при $\theta\sim 0.03\text{ ML}$. На рис.3 показана область малых по-

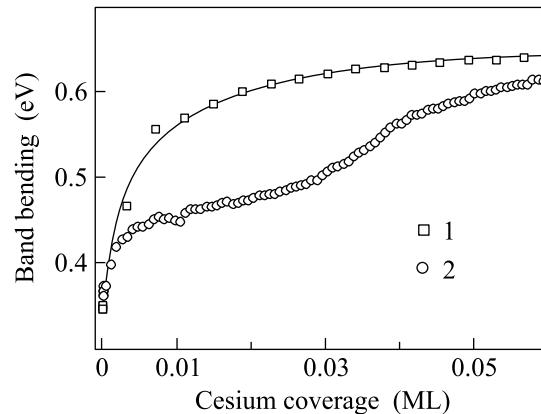


Рис.3. Эволюция изгиба зон на As-обогащенной (1) и Ga-обогащенной (2) поверхностях при малых цезиевых покрытиях. Сплошная линия проведена для удобства восприятия

крытий, измеренная более детально в экспериментах с уменьшенным на порядок потоком цезия. Видно, что дополнительная ступенька надежно наблюдается при адсорбции цезия на Ga-обогащенной поверхности и отсутствует на As-обогащенной поверхности.

На рис.4 треугольниками показаны зависимости $\varphi_S(\theta)$, измеренные в двух последовательных экспериментах по нанесению цезия на Ga-обогащенную поверхность UP⁺-структуре, выращенной методом МЛЭ. Видно, что на данной структуре также наблюдается немонотонное поведение изгиба зон, причем форма зависимости $\varphi_S(\theta)$ воспроизводится в пределах точности эксперимента $\Delta\varphi_S\sim 10\text{ мэВ}$.

Обнаруженное немонотонное поведение изгиба зон с несколькими максимумами и минимумами ранее не наблюдалось ни для одной системы адсорбат-полупроводник. Зависимость $\varphi_S(\theta)$ с одним максимумом может быть объяснена образованием в запрещенной зоне одного атом-индуцированного уровня [5], поэтому естественно предположить, что “тонкая структура” в виде нескольких максимумов возникает благодаря формированию набора уровней. Эти уровни могут быть обусловлены последовательным заполнением различных адсорбционных мест. В [13, 14] показано, что на поверхности, обогащенной галлием, адсорбция Cs происходит более упорядоченно

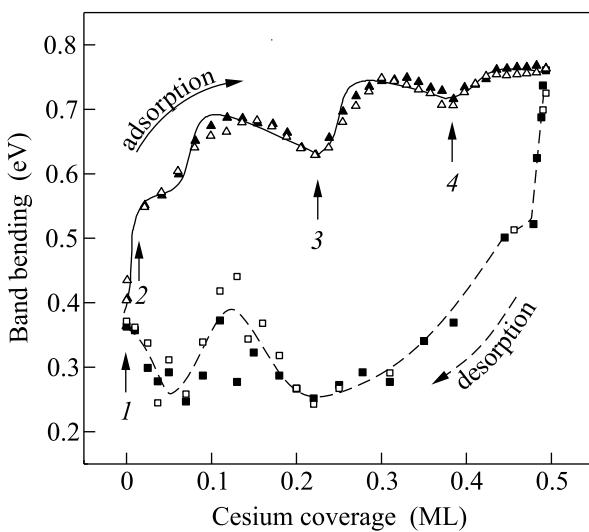


Рис.4. Эволюция изгиба зон при адсорбции цезия (треугольники) и его последующей термодесорбции (квадраты) в первом (черные символы) и втором (светлые символы) адсорбционно-десорбционных циклах. Сплошная линия – расчет (см. текст), штриховая линия проведена для удобства восприятия

по сравнению с поверхностью, обогащенной мышьяком. Возможно, поэтому “тонкая структура” на Ga-обогащенной поверхности выражена наиболее ярко.

Для того чтобы проверить эти предположения и определить параметры адатом-индукционных поверхностных состояний, следует сравнить эксперимент с теорией. К сожалению, теоретический расчет “из первых принципов”, который позволил бы корректно описать эволюцию поверхностных электронных состояний при увеличении концентрации адатомов с адекватным учетом сложности системы Cs/GaAs(001), до сих пор не выполнен. Мы сопоставили полученные результаты с полукачественной моделью Клепайса и Харрисона [5], в которой учитывается влияние адатом-индукционных микродиполей на энергию поверхностных состояний. Зависимость $\varphi_S(\theta)$, рассчитанная по этой модели в предположении, что при адсорбции цезия в запрещенной зоне последовательно генерируются четыре поверхностных уровня, показана на рис.4 сплошной линией и, как видно, хорошо описывает эксперимент. Пороговые покрытия θ_i^{th} , при которых возникают очередные уровни, показаны стрелками с номерами. Энергетические положения уровней ε_i , доля адатомов цезия ξ_i , создающих i -й Cs-индукционный уровень (“факторы заполнения”), а также пороги θ_i^{th} служили подгоночными параметрами. Найденные из сопоставления расчета с экспериментом уровни энергии ε_i , отсчитанные от потолка валентной зоны, лежат в

диапазоне от 0.65 до 1.2 эВ, а факторы заполнения – от 1 до 4%. Форма каждого максимума зависимости $\varphi_S(\theta)$ определяется, главным образом, параметрами соответствующего поверхностного состояния, поэтому, несмотря на большое число подгоночных параметров, задача является “хорошо обусловленной”, и значения параметров определяются с разумной точностью ($\leq 10\text{--}20\%$).

Несмотря на хорошее согласие расчета с экспериментом, модель дискретных уровней, индуцированных отдельными Cs-адатомами, заведомо неприменима в области покрытий $\theta \sim 0.5 \text{ ML}$, поскольку в этой области взаимодействие между цезиевыми адатомами приводит к конденсации адатомов в двумерные островки с металлическим спектром электронных возбуждений [9, 10]. Кроме того, малость факто-ров заполнения $\xi_i \ll 1$ означает, что в формировании наиболее высокоэнергетических уровней, определяющих эволюцию изгиба зон, участвует только малая доля атомов цезия, в то время как большая часть адатомов создает донорные ПС, которые остаются незаряженными, поскольку лежат ниже уровня Ферми – в нижней части запрещенной зоны и, возможно, на фоне валентной зоны [18].

Можно предположить, что высокоэнергетические донорные поверхностные состояния индуцированы слабосвязанными адатомами, в то время как сильно связанным, “аккомодированным” адатомам отвечают состояния, лежащие ниже по энергии. Для проверки этого предположения мы провели эксперименты по измерению изгиба зон после изохронных отжигов поверхности с начальным цезиевым покрытием $\theta \approx 0.5 \text{ ML}$. Результаты показаны квадратами на рис.4. Видно, что прогрев поверхности Cs/GaAs(001) при относительно низких температурах $T \leq 200^\circ\text{C}$, когда большая часть адатомов ($\theta \geq 0.4 \text{ ML}$) остается на поверхности, приводит к резкому падению изгиба зон. После прогрева при $T = 300^\circ\text{C}$, соответствующего остаточному Cs покрытию $\theta \sim 0.25 \text{ ML}$, изгиб зон достигает минимума $\varphi_S \approx 0.25 \text{ эВ}$, что заметно меньше начального значения на чистой поверхности $\varphi_S \approx 0.35 \text{ эВ}$. При дальнейшем увеличении T зависимость $\varphi_S(\theta)$ проходит через максимум при $\theta \sim 0.1 \text{ ML}$, и при $T = 540^\circ\text{C}$ изгиб зон возвращается к исходному значению $\varphi_S \approx 0.35 \text{ эВ}$. Видно, что при циклическом нанесении и удалении цезия зависимость $\varphi_S(\theta)$ представляет собой воспроизводимую петлю гистерезиса. Гистерезис зависимости $\varphi_S(\theta)$ наблюдался нами и при других начальных покрытиях цезия в диапазоне 0.2–1 ML.

Наблюдение гистерезиса свидетельствует о том, что система Cs/GaAs(001), приготовленная при ком-

натной температуре, является метастабильной. Прогрев поверхности переводит систему в более стабильное состояние за счет термостимулированной аккомодации и частичной десорбции слабо связанных адатомов. Эти процессы приводят к удалению высокозергетических поверхностных состояний и, как следствие, к уменьшению изгиба зон. Сильно связанные, хорошо аккомодированные адатомы, оставшиеся на поверхности после прогрева, создают более глубоко лежащие состояния. Максимум, наблюдавшийся на десорбционной ветви зависимости $\varphi_S(\theta)$, связан, возможно, с проявлением такого глубокого Cs-индуцированного состояния.

Следует отметить, что адатом-индуцированные состояния не исчерпывают всей совокупности электронных состояний поверхности Cs/GaAs(001). Поверхностные состояния в запрещенной зоне, обусловленные дефектами атомной структуры, имеются и на чистой поверхности GaAs(001) и определяют начальный изгиб. Адсорбция цезия разрушает исходную реконструкцию поверхности [13, 14] и, следовательно, дает дополнительные дефекты. Эти дефекты также могут порождать поверхностные состояния, влияющие на изгиб зон. Тем не менее, полученные в данной работе результаты показывают, что в системе Cs/GaAs(001) доминирующее влияние на поведение изгиба зон оказывают адатом-индуцированные ПС. Эволюция φ_S при адсорбции Cs определяется малой долей слабо связанных адатомов, порождающих квазидискретный спектр поверхностных состояний вблизи середины запрещенной зоны. Большая часть Cs-индуцированных ПС обусловлена сильно связанными адатомами и распределена в широкой полосе энергий, перекрывающей нижнюю половину запрещенной зоны и, возможно, часть валентной зоны. “Размазка” спектра ПС по энергии из-за неоднородного уширения является вероятной причиной того, что в запрещенной зоне полупроводников типа A^3B^5 с субмонослойными покрытиями различных щелочных металлов, за исключением системы Cs/GaP [19], не удавалось обнаружить фотоэмиссионных линий, соответствующих фотоионизации дискретных адатом-индуцированных состояний [2].

Таким образом, при адсорбции цезия на поверхности GaAs(001) формируется сложный спектр поверхностных электронных состояний. Обнаруженная тонкая структура зависимости изгиба зон от покрытия обусловлена высокозергетическими квазидискретными состояниями, которые индуцированы,

по-видимому, слабо связанными адатомами. Эти состояния могут быть удалены из спектра прогревом при относительно низкой температуре, когда большая часть адатомов цезия остается на поверхности. Гистерезис зависимости $\varphi_S(\theta)$ при адсорбции и термодесорбции цезия свидетельствует о метастабильности системы Cs/GaAs(001).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант # 08-02-01236.

1. W. Mönch, *Semiconductor surfaces and interfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
2. F. Bechstedt and M. Scheffler, *Surf. Sci. Rep.* **18**, 145 (1993).
3. M. Prietsch, M. Domke, C. Laubschat et al., *Z. Phys. B* **74**, 21 (1989).
4. V. L. Alperovich, A. G. Paulish, and A. S. Terekhov, *Phys. Rev. B* **50**, 5480 (1994).
5. J. E. Klepeis and W. A. Harrison, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 964 (1989).
6. W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 1422 (1979).
7. R. Cao, K. Miyano, T. Kendlelewicz et al., *Phys. Rev. B* **39**, 12655 (1989).
8. L. J. Whitman, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset, and R. J. Celotta, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1338 (1991).
9. U. del Penino, R. Companò, B. Salvarani, and C. Mariani, *Surf. Sci.* **409**, 258 (1998).
10. V. L. Alperovich, O. E. Tereshchenko, A. N. Litvinov, and A. S. Terekhov, *Appl. Surf. Sci.*, **175-176**, 176 (2001).
11. C. Van Hoof, K. Deneffe, J. De Boeck et al., *Appl. Phys. Lett.* **54**, 608 (1989).
12. V. L. Alperovich, O. E. Tereshchenko, N. S. Rudaya et al., *Appl. Surf. Sci.* **235**, 249 (2004).
13. О. Е. Терещенко, В. Л. Альперович, А. С. Терехов, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 163 (2004).
14. О. Е. Терещенко, В. Л. Альперович, А. Г. Журавлев et al., *Phys. Rev. B* **71**, 155315 (2005).
15. B. Goldstein and D. Szostak, *Appl. Phys. Lett.* **26**, 111 (1975).
16. M. Kamaratos, *Appl. Surf. Sci.* **185**, 66 (2001).
17. V. L. Alperovich, A. G. Paulish, H. E. Scheibler et al., *Appl. Surf. Sci.* **104/105**, 228 (1996).
18. T. M. Wong, N. J. DiNardo, D. Heskett, and E. W. Plummer, *Phys. Rev. B* **41**, 12342 (1990).
19. G. Neuhold, Th. Chassé, J. J. Paggel, and K. Horn, *Phys. Rev. B* **54**, 8623 (1996).