

## Реконструкционная зависимость травления и пассивации поверхности GaAs(001)

О. Е. Терещенко<sup>\*+1)</sup>, С. В. Еремеев<sup>∇Δ</sup>, А. В. Бакулин<sup>Δ</sup>, С. Е. Кулькова<sup>∇Δ</sup>

<sup>\*</sup> Институт физики полупроводников Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>+</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>∇</sup> Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отд. РАН, 634021 Томск, Россия

<sup>Δ</sup> Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

Поступила в редакцию 25 марта 2010 г.

Изучена микроскопическая природа селективного взаимодействия йода с As- и Ga-стабилизированными поверхностями GaAs(001) методом фотоэлектронной эмиссии и расчетами из первых принципов. Адсорбция йода на Ga-стабилизированную поверхность  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$  приводит к образованию преимущественной химической связи с атомами галлия, значительному перераспределению электронной плотности между поверхностными атомами Ga и As и, как следствие, уменьшению их энергии связи. На As-стабилизированной поверхности  $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$  йод образует связь преимущественно с поверхностным мышьяком. Такое селективное взаимодействие йода с реконструированными поверхностями приводит к травлению Ga-стабилизированной поверхности и пассивации As-стабилизированной поверхности, что объясняет атомно-слоевое (“цифровое”) травление GaAs(001), контролируемое реконструкционными переходами на этой поверхности.

В последние два десятилетия интенсивно развиваются методы атомно-слоевого (layer-by-layer) или “цифрового” травления кристаллов, позволяющие контролируемо удалять монослой кристалла, сохраняя атомную гладкость поверхности. Для создания гетероструктур для исследований в области нанoeлектроники необходимым оказывается не только атомно-слоевое выращивание, но и атомно-слоевое травление полупроводников. Методы сухого (газофазного) травления, такие как реактивно-ионное и ионно-пучковое травления, широко используемые в технологии изготовления полупроводниковых структур, не позволяют контролировать травление на атомном уровне. В бинарных полупроводниковых соединениях  $A^3B^5$  атомно-слоевое травление может быть реализовано путем использования адсорбатов, селективно реагирующих с атомами элементов III или V групп.

Сложность в изучении адсорбции на полярную поверхность (001) полупроводниковых соединений  $A^3B^5$  связана с тем обстоятельством, что в зависимости от соотношения элементов III и V групп в приповерхностном слое наблюдается большое число реконструкций [1]. При взаимодействии молекулярных галогенов с полупроводниками  $A^3B^5$  наблюдается формирование упорядоченных структур на одних

поверхностях, тогда как другие поверхности разупорядочиваются [2–5], что свидетельствует о разной химической активности и селективности галогенов при взаимодействии с атомами поверхности. В отличие от более химически активных галогенов – фтора и хлора, воздействие которых при комнатной температуре приводит, как правило, к стационарному травлению соединений  $A^3B^5$ , йод, благодаря меньшей электроотрицательности и большему ковалентному радиусу, оказывает более тонкое, селективное воздействие, зависящее от состава и реконструкции исходной поверхности. Несмотря на успешную реализацию атомно-слоевого травления [5], микроскопические механизмы адсорбат-индуцированного ослабления энергии связи поверхностных атомов подложки остаются не выясненными.

Цель данной работы состоит в выяснении микроскопической природы механизма, обеспечивающего селективность взаимодействия йода с Ga- и As-стабилизированными поверхностями GaAs(001), на основе анализа химического состояния поверхностных атомов и расчетов из первых принципов.

Сравнительный анализ химических связей атомов йода на поверхности GaAs(001) с различными реконструкциями проведен методом фотоэлектронной эмиссии с использованием синхротронного излучения. Эксперименты по фотоэмиссии были выполнены на синхротроне Elettra (Trieste, Italy) на

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

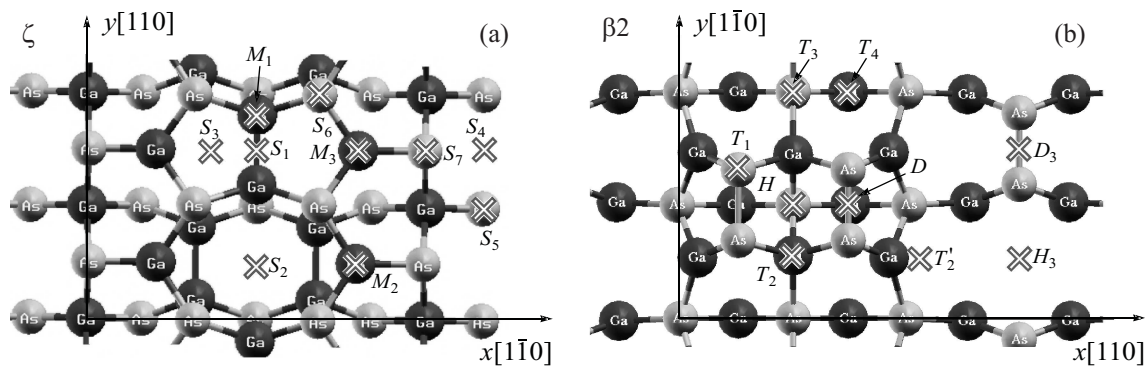


Рис.1. Атомная структура (а) Ga-стабилизированной  $\zeta$ -реконструкции поверхности (001)-(4 × 2), обогащенной галлием, и (б)  $\beta_2$ -реконструкции поверхности (001)-(2 × 4), обогащенной мышьяком (вид сверху)

линии BEAR в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением  $10^{-10}$  мбар. Фотоэлектронные спектры  $3d$  Ga и As были измерены при возбуждении фотонами с энергией 100 эВ и полным разрешением 100 мэВ. В качестве образцов использовались эпитаксиальные слои GaAs(001), выращенные методом молекулярно лучевой эпитаксии. Приготовление атомарно-чистой, реконструированной поверхности GaAs включало удаление оксидов раствором HCl в изопропиловом спирте в атмосфере сухого азота, загрузку образца в сверхвысоковакуумную установку без контакта с воздухом и его последующий прогрев в вакууме. Реконструированные As-(2 × 4)/c(2 × 8) и Ga-(4 × 2)/c(8 × 2) стабилизированные поверхности GaAs(001) получались прогревом в вакууме при температурах 450 и 560 °C, соответственно [6]. Структура поверхности контролировалась методом дифракции медленных электронов. Нанесение йода проводилось в камере с базовым давлением  $1 \cdot 10^{-10}$  мбар, путем пропускания тока через твердотельную электрохимическую ячейку, содержащую соединение  $Ag_4RbI_5$  [5]. Нанесение адсорбатов и все измерения проводились при комнатной температуре образца.

Расчет атомной и электронной структур поверхности GaAs(001) проводился методом проекционных присоединенных волн [7, 8], реализованным программным комплексом VASP [9–11] с обменно-корреляционным функционалом в приближении обобщенного градиента [12]. Атомные реконструкции  $\zeta$ -(4 × 2) и  $\beta_2$ -(2 × 4) поверхности GaAs(001) для двух типов границы раздела и рассмотренные положения йода приведены на рис.1. Реконструкции  $\zeta$ -(4 × 2) и  $\beta_2$ -(2 × 4) моделировались шести-семислойными пленками, разделенными промежутками вакуума  $\sim 10$  Å. Детали и параметры расчета приведены в [13]. Энергия связи йода с подложкой рассчитывалась по фор-

муле  $E_b = -[E(I/GaAs) - E(GaAs) - E(I)]$ , где  $E(I/GaAs)$  и  $E(GaAs)$  – полные энергии системы с адсорбированным йодом и чистой поверхности, а  $E(I)$  – энергия атома йода, которая оценивалась из расчета атома в пустой ячейке.

На рис.2 представлены фотоэмиссионные спектры  $3d$  уровней Ga и As чистой поверхности GaAs(001)

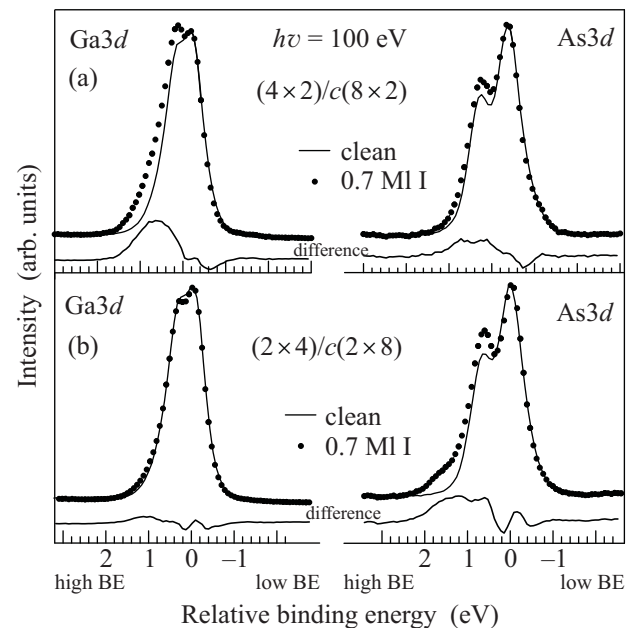


Рис.2. Фотоэмиссионные спектры  $3d$  уровней Ga и As чистой поверхности GaAs(001) (сплошные кривые) и с адсорбированной йодом (кружки) на поверхности с реконструкциями (4 × 2)/c(8 × 2) (а) и (2 × 4)/c(2 × 8) (б)

и с адсорбированным йодом на поверхностях с Ga- и As-стабилизированными реконструкциями. Приведены также разностные спектры от чистой и покрытой йодом поверхности для исследуемых реконструкций. Разностный спектр помогает выделить хими-

Таблица 1

Энергия связи йода на поверхности  $\zeta$ -GaAs(001)-(4 × 2) в изученных позициях адсорбции

I position on $\zeta$ -(4 × 2)	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$	$S_7$
Binding energy (эВ)	1.86	1.78	1.59	1.68	0.89	0.95	1.13	0.89	1.07	1.54

чески сдвинутые компоненты поверхностных атомов в фотоэмиссионных спектрах. Из рис.2а видно, что адсорбция йода на Ga-стабилизированную поверхность приводит к появлению химических сдвигов как в спектре  $3d$  Ga, так и  $3d$  As. Химические сдвиги составляют около 1 эВ в большие энергии связи и соответствуют перераспределению электронной плотности от поверхностных атомов к атомам йода, что согласуется с разностью в электроотрицательности атомов галлия, мышьяка и йода. Появление отрицательной линии в разностном спектре  $3d$  As (−0.5 эВ) в области меньших энергий связи означает уменьшение интенсивности поверхностной компоненты атомов мышьяка, присутствующей на чистой поверхности [14], за счет перераспределения электронной плотности между поверхностными атомами мышьяка и галлия. В отличие от Ga-стабилизированной поверхности, адсорбция йода на As-стабилизированную поверхность приводит к заметному изменению формы спектра и, следовательно, химическому сдвигу, только в спектре линии  $3d$  As. Сдвиг составляет около 1–1.3 эВ в большие энергии связи и может быть сопоставлен с образованием связей As-I и As-I<sub>2</sub> [3]. Влияние йода на  $3d$  уровень Ga на As-стабилизированной (2 × 4)/c(2 × 8) поверхности значительно меньше: разность спектров  $3d$  линий галлия чистой и с адсорбированной йодом поверхности не превышала 4%. Отметим, что химически сдвинутые компоненты регистрировались при покрытии поверхности йодом 0.1 монослоем, и их интенсивность насыщалась при покрытии 0.5 монослоя. Для объяснения экспериментально наблюдаемого йод-индуцированного перераспределения электронной плотности на поверхностях GaAs(001) были выполнены численные расчеты из первых принципов по адсорбции йода на реконструированные поверхности.

Результаты расчета энергий связи йода на Ga-стабилизированной  $\zeta$ -(4 × 2) реконструкции приведены в табл.1, откуда видно, что йод, как и хлор [15], на  $\zeta$ -GaAs(001)-(4 × 2) предпочитает адсорбироваться в вершинных позициях над атомами галлия поверхностного димера ( $M_1$ ) и над недимеризованными атомами галлия ( $M_2$  и  $M_3$  позиции). Энергия связи в мостиковой ( $S_1$ ) позиции над поверхностным димером галлия также значительна. При взаимодействии

с йодом наблюдается вытягивание атомов галлия выше поверхностных атомов мышьяка на  $\sim 0.36$  Å в  $M_1$  и  $M_2$  позициях. В  $M_3$  позиции галлий смещается незначительно относительно поверхностных атомов мышьяка, но он лежит выше на 0.60 Å относительно соответствующего трехкратно координированного атома галлия, над которым нет йода. При адсорбции йода в мостиковой  $S_1$  позиции оба атома димера галлия смещаются на 1.29 Å в сторону вакуума, при этом они находятся на 0.40 Å выше поверхностных атомов мышьяка (As-S). Интересно отметить, что противоположная картина наблюдается при адсорбции йода над мышьяком. Так в вершинной  $S_7$  позиции атомы мышьяка смещаются в сторону объема на 0.47 Å, то есть наблюдается отталкивание мышьяка от йода. Более того, даже при адсорбции в вершинных  $M_1$ - $M_3$  позициях над галлием, наблюдается смещение ближайших атомов мышьяка в сторону объема. При увеличении концентрации йода до 0.25 ML и адсорбции в позициях  $S_1$ - $S_2$  наблюдается полный разрыв связи в димере Ga. Расчеты со степенью покрытия йода до 0.75 монослоя (шесть атомов йода на поверхностную ячейку) показали, что наиболее предпочтительными оказались конфигурации с йодом в  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $M_2$  и  $M_3$ ( $S_7$ ) позициях. Йод может также занимать все позиции над атомами галлия, однако с позиции  $M_3$  он смещается в  $S_7$ , поскольку в этих позициях йод имеет близкие энергии связи с поверхностью, что предполагает низкий барьер для миграции адсорбата между данными позициями. В этом случае, вследствие вытягивания поверхностных димерных атомов, происходит ослабление связей между димерными атомами ( $Ga_1$ ) и поверхностным мышьяком (As-S), а также ослабление связей мышьяка с атомами галлия третьего слоя. Сопоставить расчетные позиции адсорбции экспериментальным можно из сравнения локальной плотности валентных электронов адсорбата и изменения спектра валентной зоны поверхности при адсорбции йода.

На рис.3 приведены экспериментальный разностный спектр валентной зоны (ВЗ) с адсорбированным йодом и чистой поверхностью GaAs(001)-(4 × 2)/c(8 × 2) и расчетный спектр полной плотности электронных состояний (ПЭС) для наиболее выгодной конфигурации атомов йода в ячейке  $\zeta$ -(4 × 2). Вид-

Энергия связи йода на поверхности  $\beta 2\text{-GaAs}(001)\text{-(}2 \times 4\text{)}$  в изученных позициях адсорбции

I position on $\beta 2\text{-(}2 \times 4\text{)}$	$T_1$	$T_2$	$T'_2$	$T_3$	$T_4$	$D$	$H$	$D_3$	$H_3$
Binding energy (эВ)	1.18	0.83	1.79	1.09	1.67	0.83	0.83	1.87	1.87

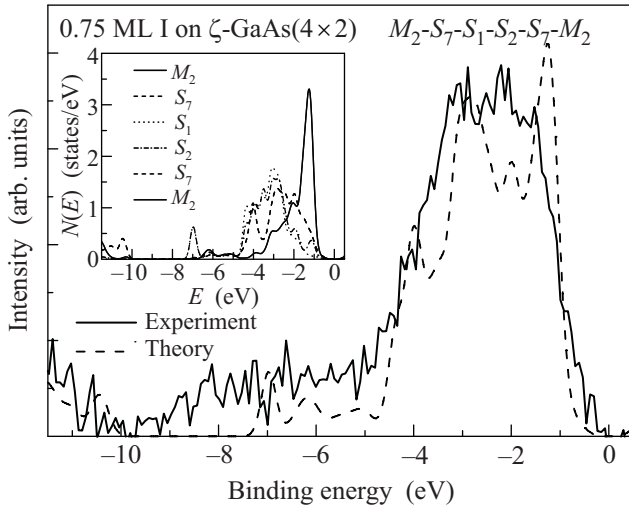


Рис.3. Полная ПЭС йода для покрытия 0.75 ML на поверхности  $\zeta\text{-GaAs}(4 \times 2)$  (штриховая линия) в сопоставлении с экспериментальным разностным спектром валентной зоны поверхности  $\text{GaAs}(001)\text{-(}4 \times 2\text{)}/c(8 \times 2)$  с адсорбированной йодом ( $\sim 0.7$  монослоя) и спектром ВЗ чистой поверхности (сплошная линия). Спектры нормированы между собой по интенсивности. На вставке показаны локальные ПЭС йода для разных позиций адсорбции

но, что теоретический спектр полной ПЭС йода хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемыми йод-индуцированными состояниями в валентной зоне. Следует подчеркнуть сильную зависимость локальной ПЭС йода от позиции адсорбции (рис.3, вставка).

Поскольку йод имеет на внешней оболочке пять  $p$ -электронов, то для полного заполнения оболочки ему необходим один электрон. В то же время реактивные пустые орбитали имеются как на атомах галлиевого димера, так и на трехкратно координированных атомах галлия. Поэтому необходимый заряд для связи с йодом может быть получен только за счет перераспределения заряда с ближайших атомов мышьяка, а также вследствие разрыва связей в галлиевых димерах. Это подтверждается расчетами разности зарядовой плотности  $\Delta\rho(r) = \rho_{\text{GaAs}}(r) + \rho_{\text{I}}(r) - \rho_{\text{I/GaAs}}(r)$  (рис.4). При адсорбции йода в  $M_1$  позиции над галлиевым димером происходит увеличение электронной плотности ( $\Delta\rho < 0$ ) между йодом и соответству-

ющим димеризованным атомом галлия, тогда как на связях Ga с As происходит уменьшение электронной плотности ( $\Delta\rho > 0$ ). Аналогичная картина наблюдается и при адсорбции йода в  $M_2$ ,  $M_3$  и  $S_1$  позициях. Таким образом, при адсорбции йода на  $\zeta$ -поверхности наблюдается перераспределение электронной плотности, способствующее уменьшению энергии связи поверхностных атомов Ga с As. Противоположная ситуация наблюдается в случае адсорбции I в  $S_7$  позиции: видно, что со связи I-As уходит заряд, тогда как на задних связях имеется область увеличения заряда. Интегрирование разности зарядовой плотности в сфере вокруг адсорбата показывает, что в зависимости от положения йода на поверхности зарядовый перенос при адсорбции в  $M_1$ ,  $M_2$  и  $S_1$  позициях составляет  $\sim 0.6$  электрона. Поскольку с увеличением концентрации йода занимают все наиболее предпочтительные галлиевые позиции, то преимущественная связь йода с галлием объясняет наблюдаемую десорбцию атомов галлия в виде соединений  $\text{GaI}_x$  [5] при сравнительно низких температурах прогрева и, как следствие, переход в As-стабилизированную реконструкцию  $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$ .

Эксперименты по адсорбции йода на As-стабилизированную поверхность  $\text{GaAs}(001)\text{-(}2 \times 4\text{)}/c(2 \times 8)$  показали, что при покрытиях  $\sim 0.5$  монослоя поверхность реконструируется в  $(2 \times 1)$ , а последующий прогрев с десорбцией йода, в отличие от галлиевой поверхности, вновь приводит к As-стабилизированной поверхности с реконструкцией  $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$  [5]. Фотоэмиссионные измерения показали формирование преимущественной связи йода с атомами мышьяка на поверхности  $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$  (рис.2b). На поверхности  $\beta 2\text{-GaAs}(2 \times 4)$  имеются только позиции адсорбции, в которых йод находится вблизи поверхностных атомов мышьяка, за исключением позиции  $T'_2$  вблизи края вакансионного ряда, где ближайшим является галлий подповерхностного слоя. Как видно из табл.2, наибольшая энергия связи йода на поверхности  $\beta 2\text{-GaAs}(2 \times 4)$  соответствует местам адсорбции в вакансионном ряду в позициях  $H_3$  и  $D_3$  между димерными атомами мышьяка третьего слоя. При адсорбции в  $T'_2$  энергия связи йода с галлием также достаточно велика. Несмотря на этот факт, из-за нахождения

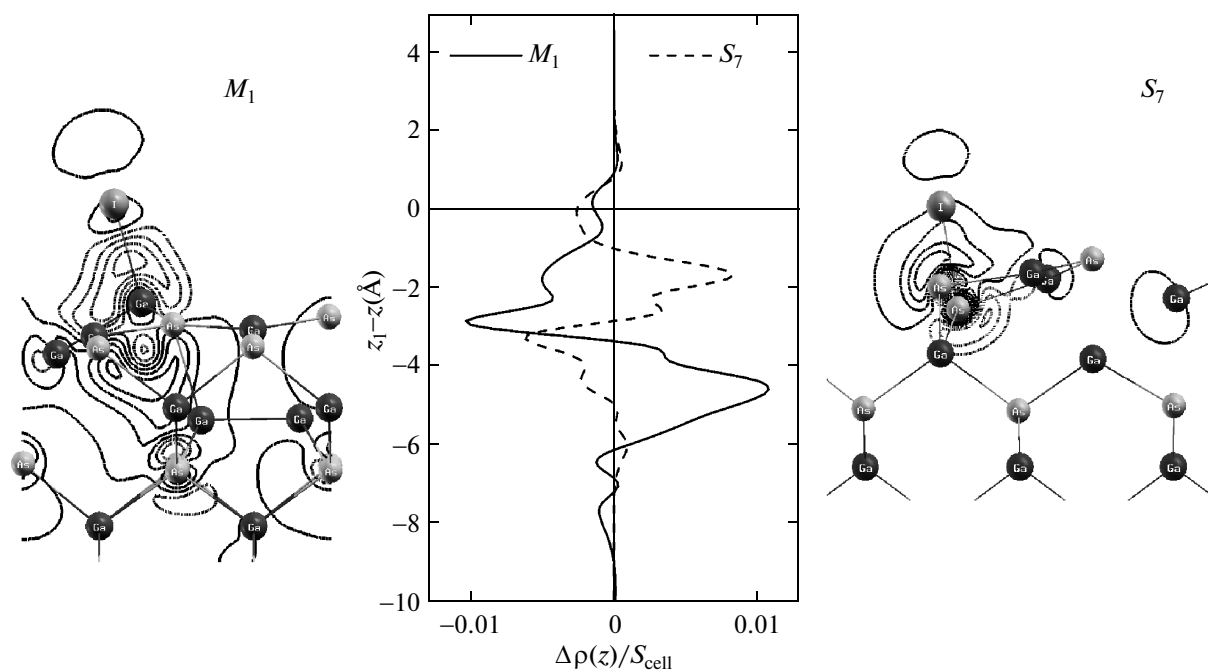


Рис.4. Разность зарядовой плотности  $\Delta\rho(r) = \rho_{\text{GaAs}}(r) + \rho_I(r) - \rho_{I/\text{GaAs}}(r)$  для позиций  $M_1$  и  $S_7$  на поверхности  $\zeta$ -GaAs(001)-(4 × 2). Области, соответствующие локализации электронов, показаны штрихованными линиями, а области уменьшения заряда – сплошными линиями, и интегрированная по плоскости разность зарядовой плотности как функция координаты  $z$  в глубь полупроводника

галлия в подповерхностном слое йода трудно оторвать его от подложки при нагреве, как это имеет место в случае адсорбции на галлиевые позиции на поверхности  $\zeta$ -GaAs(4 × 2). Из табл.2 видно, что в остальных позициях адсорбции энергии связи йода с ближайшими атомами подложки значительно меньше. Анализ локальной ПЭС показал, что именно мышьяковые состояния изменяются сильнее, что также подтверждает вывод о преимущественном взаимодействии йода с мышьяком на поверхности GaAs(001)-(2 × 4)/c(2 × 8).

Таким образом, основное отличие адсорбции йода на Ga- и As-стабилизированные поверхности заключается в образовании различных связей с поверхностными атомами: на Ga-стабилизированной поверхности как при низких, так и высоких концентрациях йод образует связи преимущественно с галлием, тогда как на As-стабилизированной поверхности связь образуется преимущественно с поверхностными атомами мышьяка. Появление химически сдвинутой компоненты в спектре  $3d$  As при адсорбции йода на Ga-стабилизированной поверхности (4 × 2)/c(8 × 2) означает наличие адсорбат-индуцированного перераспределения электронной плотности между поверхностными атомами галлия и мышьяка. Следствием та-

кого перераспределения электронной плотности является уменьшение латеральной и нормальной связей поверхностных атомов. Уменьшение энергии связи поверхностных атомов является первым этапом в травлении кристалла. Адсорбция йода на As-стабилизированную поверхность приводит к передаче электронной плотности с поверхностных атомов мышьяка, имеющих заполненные болтающиеся орбитали, на йод и практически не затрагивает электронную плотность на атомах галлия, расположенных в нижележащем слое.

В заключение подведем итог: экспериментально и теоретически изучена адсорбция йода на поверхности GaAs(001) с целью выяснения микроскопического механизма адсорбат-индуцированного ослабления и пассивации связей поверхностных атомов. Адсорбция йода на Ga-стабилизированную поверхность (4 × 2)/c(8 × 2) вызывает перераспределение электронной плотности между поверхностными атомами мышьяка и галлия двух верхних слоев, что приводит к ослаблению их взаимной связи и, как следствие, к десорбции (травлению) поверхностных атомов и структурному переходу к As-стабилизированной поверхности (2 × 4)/c(2 × 8). Напротив, адсорбция йода на As-стабилизированную поверхность (2 × 4)/c(2 × 8)

не приводит к перераспределению электронной плотности между атомами подложки, и йод образует связь преимущественно с поверхностным мышьяком и, таким образом, происходит пассивация поверхности.

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. A. Ohtake, *Surface Science Reports* **63**, 295 (2008).
2. W. K. Wang, W. C. Simpson, and J. A. Yarmoff, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1465 (1998).
3. D. K. Shuh, C. W. Lo, J. A. Yarmoff et al., *Surf. Sci.* **303**, 89 (1993).
4. W. K. Wang, S. R. Qiu, B. Corbitt et al., *Surf. Sci.* **462**, 211 (2000).
5. О. Е. Терещенко, К. В. Торопецкий, В. Л. Альперович, *Письма в ЖЭТФ* **87**, 41 (2008).
6. O. E. Tereshchenko, S. I. Chikichev, and A. S. Terekhov, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2655 (1999).
7. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
8. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
9. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993); *ibid.* **49**, 14251 (1994).
10. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
11. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
12. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
13. С. Е. Кулькова, С. В. Еремеев, А. В. Постников и др., *ФТП* **41**, 832 (2007).
14. О. Е. Терещенко, D. Paget, P. Chiaradia et al., *Phys. Rev. B* **80**, 23 (2009).
15. S. M. Lee, S.-H. Lee, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, **69**, 125317 (2004).