

Атомная структура поверхности GaAs(001)-с(8×2) и места адсорбции атомов йода при малой степени покрытия

А. А. Веденеев, К. Н. Ельцов¹⁾

Центр естественно-научных исследований, Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 31 мая 2005 г.

Установлено соответствие наблюдаемых атомно-разрешенных СТМ-изображений и ζ -модели атомной структуры поверхности GaAs(001)-с(8×2). Выяснено, что атомы йода при малой степени покрытия ($\theta < 0.1$) занимают места над вакансионными рядами между атомами мышьяка, расположенными в верхнем слое.

PACS: 07.79.Cz, 68.35.Bs, 68.47.Fg, 71.55.Eq

Изучение структуры и свойств полярных граней (001) и (111) GaAs на атомном уровне до сих пор затруднено из-за отсутствия сверхвысоковакуумных методов подготовки поверхности нужного обогащения и реконструкции. Обычно подобные исследования проводятся в установках молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), в которых можно регулировать молекулярные потоки галлия и мышьяка, тем самым формируя поверхность GaAs с различной атомной структурой. К сожалению, стандартный прием подготовки атомно-чистой кристаллической поверхности в сверхвысоком вакууме с использованием ионной бомбардировки и последующего отжига не позволяет надежно решить данную проблему, поскольку для бинарных соединений всегда получается поверхность только одного обогащения. Для GaAs(001) это всегда поверхность, обогащенная галлием. Исследования воздействия молекулярных галогенов на GaAs, проведенные в сверхвысоком вакууме [1, 2], показали, что йод является перспективным реагентом для создания поверхности GaAs(001), обогащенной мышьяком, поскольку позволяет при невысокой температуре (240–300 °С) [2] селективно (не трогая атомы мышьяка) удалять верхний слой атомов галлия с исходной поверхности GaAs(001)-с(8×2). Следует отметить, что при этом не происходит растравливания поверхности, так как адсорбция йода прекращается при насыщении монослоя [1, 2].

Детальное изучение процессов взаимодействия йода с поверхностью GaAs(001), в частности, определение адсорбционных мест и структуры адсорбированного слоя, требует знания атомной структуры исходной поверхности GaAs(001)-с(8×2). Имеющиеся для данной поверхности экспериментальные

данные, в первую очередь изображения, полученные в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ), не соответствуют ни одной из моделей, применимых для описания поверхности GaAs(001), обогащенной мышьяком, с аналогичной атомной структурой с(2×8). Достаточно недавно в работе [3] для GaAs(001)-с(8×2) была предложена и теоретически обоснована ζ -модель атомной структуры (рис.1). В

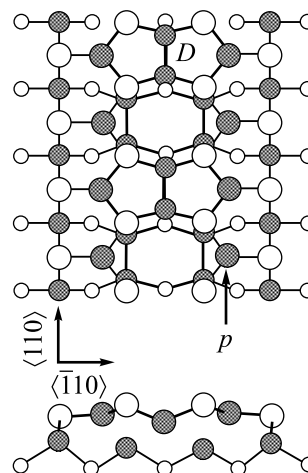


Рис.1. Схема ζ -модели атомной структуры, описывающая поверхность GaAs(001)-с(8×2) [3]. Показаны две ячейки (4×2). Структура с(8×2) может быть получена трансляцией ячейки (4×2) в направлении $\langle \bar{1}10 \rangle$ с одновременным сдвигом на a_{GaAs} (4.0 Å) вдоль $\langle 110 \rangle$. Большими заполненными (незаполненными) окружностями отмечены атомы Ga (As) верхнего слоя, малыми заполненными (незаполненными) окружностями – атомы Ga (As) нижних слоев

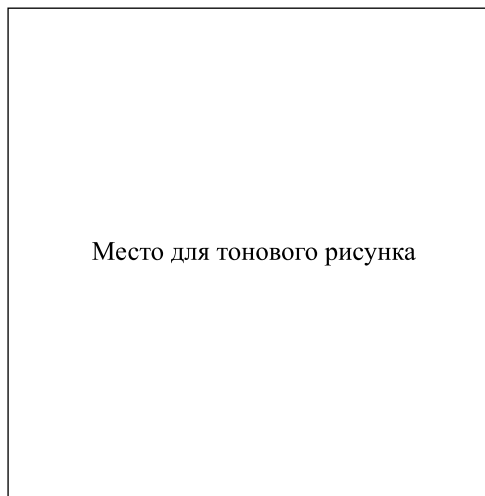
этой же работе авторы привели расчетные СТМ-изображения как для занятых, так и для свободных электронных состояний на поверхности, которые имеют ряд характерных черт, наблюдаемых ранее в

¹⁾e-mail: eltssov@kapella.gpi.ru

экспериментах [4–6]. Позже были получены СТМ-изображения высокого качества для свободных состояний [7], которые в деталях совпали с расчетными [3].

Основной целью данной работы являлось определение адсорбционных мест для атомов йода на поверхности GaAs(001)-c(8×2) при малой степени покрытия. По нашим сведениям, существует только две экспериментальные работы [8, 9], в которых начальные стадии адсорбции галогена (хлора) на данной поверхности изучались с использованием СТМ. Авторами [8, 9] было определено, что местами адсорбции хлора являются димеры галлия в модели $\beta 2$ [10]. Позже, в рамках ζ -модели были проведены расчеты энергии адсорбции для хлора [11] и было получено, что наиболее энергетически выгодными являются места адсорбции атомов хлора на атомах галлия в димере (D) и чуть менее выгодными – на атомах галлия в sp^2 -состоянии (p). Как будет показано ниже, экспериментальные данные, представленные в настоящей работе, опровергают выводы, сделанные в работах [8, 9, 11].

Для экспериментов использовалась многокамерная сверхвысоковакуумная установка, оснащенная анализатором электронов типа “цилиндрическое зеркало” для электронной оже-спектроскопии (Riber OPC-100), квадрупольным масс-спектрометром (Riber QMM-17), трехсеточным анализатором электронов (VG RVL/17) для наблюдения дифракции медленных электронов (ДМЭ), сканирующим туннельным микроскопом (Сигма Скан GPI-300) и системой напуска газов с пьезокерамическими натекателями, управляемыми от компьютера. Базовое давление в установке не превышало $1 \cdot 10^{-10}$ торр. Для опытов использовались образцы размером $5 \times 5 \times 0.5$ мм, выкалываемые из пластины GaAs(001) n -типа (Si, $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, угол разориентации менее 0.5°), подготовленной для МЛЭ (epi-ready). После внесения образца в вакуум проводился программируемый нагрев с целью удаления окислов. В результате удаления окисла галлия (Ga_2O) в виде узкого пика в спектре термодесорбции при $T \approx 590^\circ\text{C}$ на поверхности оставалось небольшое количество углерода, регистрируемое в оже-спектре. Полная очистка поверхности достигалась ионным травлением Ar^+ (400 эВ), восстановление кристаллической структуры – отжигом при $T \approx 550^\circ\text{C}$. В результате такой подготовки образца картины ДМЭ демонстрировали структуру c(8×2) высокого качества, а СТМ-изображения представляли собой атомные террасы размерами 1000–2000 Å (рис.2). Молекулярный йод напускался из капилляра на расстоянии 22 мм от образца в аналитической камере,



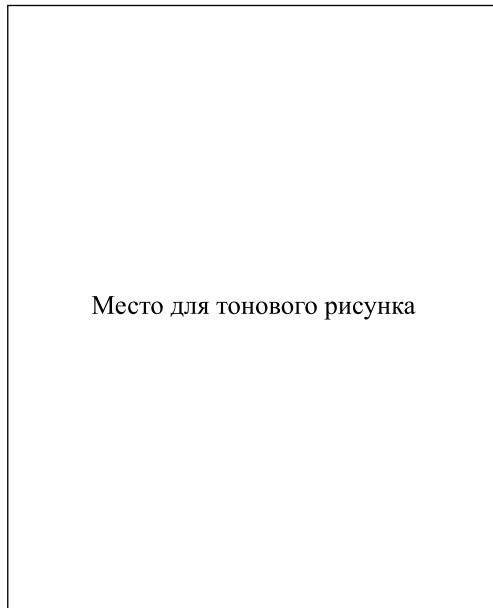
Место для тонового рисунка

Рис.2. Панорамное СТМ-изображение чистой поверхности GaAs(001)-c(8×2) ($1200 \times 1200 \text{ \AA}$, напряжение на образце $U_s = +3 \text{ В}$, туннельный ток $I_t = 0.08 \text{ нА}$). Стрелками показаны границы доменов c(8×2). На краях атомных ступеней и доменных границах наблюдается структура ($n \times 6$), обогащенная мышьяком. На вставке показана картина дифракции медленных электронов, снятая при $E_p = 65 \text{ эВ}$

содержащей оже- и масс-спектрометры. Давление молекулярного йода в пучке вблизи поверхности составляло около 10^{-8} торр.

Напуск газа, анализ элементного состава и структуры поверхности проводились при комнатной температуре. В оже-спектрах анализировались линии Ga $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ (55 эВ), As $M_{4,5}VV$ (31 эВ) и I $M_{4,5}VV$ (510 эВ). Все представленные СТМ-изображения были получены в режиме записи постоянного тока. Искажения в СТМ-изображениях, вызванные температурным дрейфом, восстанавливались с использованием процедуры, описанной в [12], а также посредством сравнения фурье-образов атомно-разрешенных СТМ-кадров с картинами ДМЭ. Исходная калибровка сканера также проводилась с использованием вышеуказанной процедуры [12]. Полученные перетравливанием в электрохимической ячейке СТМ-иглы очищались и затачивались в пучке ионов Ar^+ (Riber CI-10, 600 эВ, 5 мкА, 60 мин) непосредственно в вакуумной установке [13]. После каждой серии измерений поверхность восстанавливалась с использованием ионного травления (400 эВ) и последующего отжига (550°C).

На рис.3а приведено СТМ-изображение поверхности GaAs(001)-c(8×2) для занятых электронных состояний, локализованных на атомах мышьяка [3], при небольшой степени покрытия атомами йода. Степень покрытия θ , измеренная по интенсивности оже-



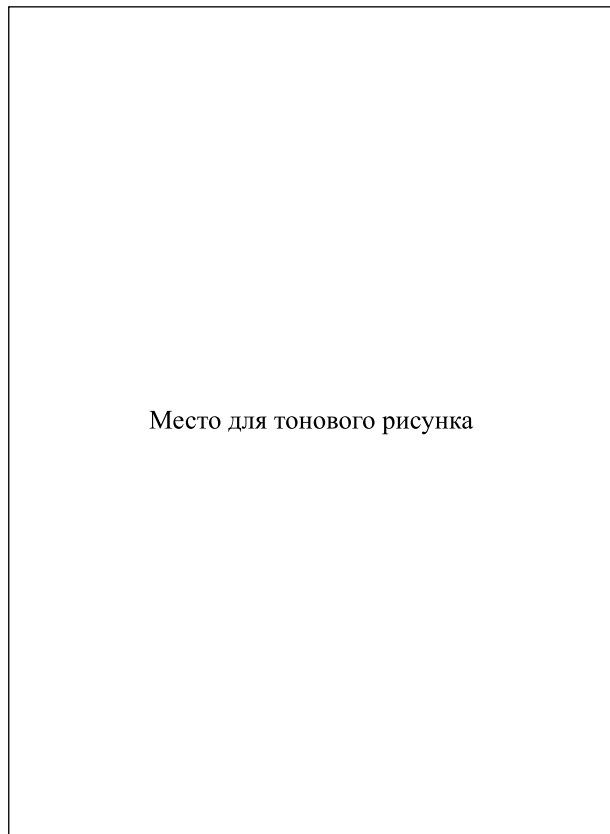
Место для тонового рисунка

Рис.3. (а) – атомно-разрешенное СТМ-изображение ($180 \times 140 \text{ \AA}$, $U_s = -2.7 \text{ В}$, $I_t = 0.08 \text{ нА}$, заполненные электронные состояния) поверхности GaAs(001)- $c(8 \times 2)$, покрытой атомами йода ($\theta \approx 0.05$). На вставке показан фурье-образ (ФТ) СТМ-изображения, с высокой степенью точности соответствующий картине дифракции на рис.2; (b) – фрагмент СТМ-изображения, совмещенный с атомной структурой верхнего слоя в ζ -модели. Короткими штрихами показаны границы структур $(4 \times 2)_a$ и $(4 \times 2)_b$. Пунктирные линии проведены по атомным рядам мышьяка

пика I $M_{4,5}VV$ (насыщение интенсивности пика соответствует формированию атомной решетки йода (1×1)), не превышала 5% от монослоя ($\theta < 0.05$). На вставке к рисунку показан фурье-образ (ФТ-Fourier Transform) СТМ-изображения. Отметим, что ФТ-изображение с высокой степенью точности совпадает с картиной ДМЭ на рис.2. Атомная структура подложки, отображающая положение атомов мышьяка на поверхности, на рис.3 выглядит как чередующиеся пары сдвоенных рядов различной интенсивности, что соответствует двум разным положениям атомов мышьяка верхнего слоя в ζ -модели относительно их мест в объемной решетке GaAs (см. рис.1). На ФТ-изображении отчетливо видна удвоенная атомная периодичность в направлении $\langle 110 \rangle$, отражающая асимметричность положения атомов мышьяка вокруг ряда димеров галлия в верхнем атомном слое в ζ -модели (см. рис.1). Следует отметить, что в ДМЭ и ФТ-изображениях рефлексы, отвечающие периодичности (8×2) , являются хотя и отчетливыми, но достаточно слабыми по сравнению с рефлексами (4×1) , что дает основание считать, что в направле-

нии $\langle \bar{1}10 \rangle$, в основном, должна наблюдаться структура с периодом $4a_{\text{GaAs}}$ ($a_{\text{GaAs}} = 4.0 \text{ \AA}$) [14]. Более детально анализ структуры можно провести, пользуясь фрагментом данного изображения, совмещенного со схемой ζ -модели, который представлен на рис.3b. Во-первых, видно, что ряды с удвоенной атомной периодичностью вдоль ряда в СТМ-изображении соответствуют рядам атомов мышьяка, внутри которых расположен ряд димеров галлия. Это позволяет однозначно идентифицировать более интенсивные сдвоенные атомные ряды с одинарной атомной периодичностью (4.0 \AA) вдоль $\langle 110 \rangle$ как ряды атомов мышьяка, между которыми находится вакансионный ряд (см. рис.1). Во-вторых, действительно основным элементом структуры являются ячейки (4×2) , которые статистически могут формировать участки поверхности со структурой $c(8 \times 2)$. На рис.3b для обозначения двух типов доменов мы ввели ячейки $(4 \times 2)_a$ и $(4 \times 2)_b$, которые отличаются смещением друг относительно друга на одно атомное расстояние в направлении $\langle 110 \rangle$. В случае периодического расположения ячеек обоих типов вдоль направления $\langle \bar{1}10 \rangle$ формируется структура, идентифицируемая обычно как $c(8 \times 2)$. В-третьих, явно видно смещение вдоль направления $\langle \bar{1}10 \rangle$ тех атомных рядов мышьяка, внутри которых находится ряд димеров галлия, по сравнению с положениями, задаваемыми в ζ -модели. Измеренные величины смещения составили $0.60 \pm 0.25 \text{ \AA}$. По-видимому, данная асимметричность обусловлена положением димерных рядов галлия, которые на изображениях, полученных нами (рис.4b) и другими авторами [4–7], также занимают асимметричное положение между рядами атомов галлия. Возможно, указанная асимметричность связана с взаимодействием димеров галлия верхнего атомного слоя с нижележащими атомами, неучтенном в ζ -модели.

Обратимся теперь к определению мест адсорбции атомов йода на поверхности GaAs(001)- $c(8 \times 2)$. Как видно на рис.3, яркие особенности атомного размера наблюдаются на более интенсивных рядах мышьяка, внутри которых находится вакансионный ряд. Данные особенности идентифицированы нами как атомы йода, так как их количество коррелирует с интенсивностью оже-пика йода. Таким образом, можно утверждать, что атомы йода адсорбируются над вакансионными рядами, занимая места между атомами мышьяка. Как правило, атомы йода выглядят “смазанными” вдоль атомных рядов подложки, что, по-видимому, вызвано движением атомов йода вверх по каналам, образованным атомами мышьяка. Данное движение соответствует направлению движения СТМ-иглы (строчная развертка – слева направо, кад-



Место для тонового рисунка

Рис.4. Экспериментальные (a), (b) и расчетные (c), (d) [3] СТМ-изображения заполненных (a), (c) и свободных (b), (d) состояний поверхности GaAs(001)-c(8×2). (a) – йодированная поверхность ($\theta \approx 0.05$); (b) $U_s = +2.7$ В, чистая поверхность; $U_s = +3.0$ В, $\theta \approx 0.07$. Указанные в (c), (d) туннельные напряжения отсчитаны от максимума валентной зоны

ровая развертка – снизу вверх). Видно, что в процессе движения атомы могут занимать квантованные состояния (например, атомы йода, отмеченные знаком “А” на рис.3а). Если принять во внимание, что атомы мышьяка имеют заполненные оборванные связи [3, 11], то высокая плотность электронов над ними, по-видимому, может приводить к ситуации, характерной для поверхности металла, на которой наиболее выгодными местами адсорбции являются полностью симметричные положения между атомами подложки.

Чтобы получить более детальную картину атомной структуры поверхности GaAs(001)-c(8×2), нами были подобраны условия записи СТМ-изображений (U_s), при которых удается наблюдать все особенности, рассчитанные в рамках ζ -модели [3]. Полученные результаты представлены на рис.4а,b, а рядом, на рис.4с,d представлены расчетные СТМ-изображения, взятые из [3]. Видно, что в эксперименте действи-

тельно наблюдаются все характерные детали изображений, полученные в расчетах. В качестве своеобразной точки отсчета взяты изображения атомов йода, которые находятся над вакансионными рядами, и при изменении туннельного напряжения в широком диапазоне (± 3.5 В) практически не меняют свою интенсивность на СТМ-кадре. Сравнивая экспериментальные и расчетные картины для заполненных состояний, видим, что “переключение” интенсивности изображения рядов мышьяка, соответствующих разным положениям атомов мышьяка в решетке, происходит при разных туннельных напряжениях. Для экспериментальных кадров “переключение” наблюдается при $U_s \approx -(2.6 \div 2.8)$ В, а для расчетных СТМ-изображений – между -0.4 и -1.5 В. Аналогично, для свободных состояний соответствующий переход между наблюдаемыми картинами происходит при $U_s \approx +2.8$ В, а в расчете – между $+1.5$ и $+1.8$ В. По данным туннельной спектроскопии, полученным нами в ходе экспериментов, квазиуровень Ферми, автоматически задающий начало шкалы для туннельного напряжения, находится вблизи середины запрещенной зоны GaAs, а на расчетных изображениях за начало отчета U_s взято положение максимума валентной зоны [3]. Это приводит к отличию начала отсчета U_s для экспериментальных и расчетных данных примерно на 0.7 В. Но даже если принять во внимание сдвиг шкалы, туннельные напряжения оказываются отличными для одинаковых экспериментальных и расчетных изображений, что легко можно отнести к недостаточной точности расчетов, поскольку практически невозможно учесть влияние локальной плотности электронов в игле СТМ. Тем не менее, полученное совпадение самих изображений является удивительным.

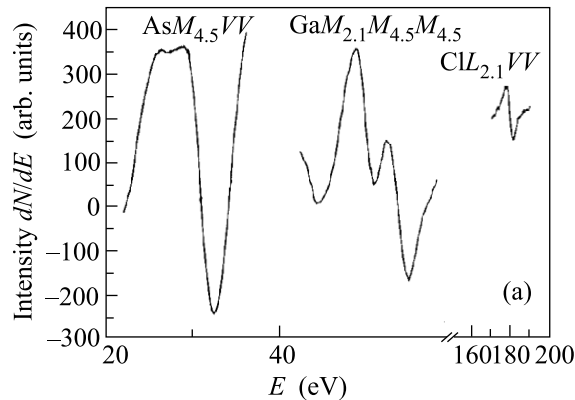
На рис.4 видно, что в случае заполненных состояний при $U_s \approx -2.3$ В атомы йода находятся в светлых полосах, а при $U_s \approx -3.5$ В те же атомы наблюдаются уже в темных полосах. Помимо атомов йода, в тех же полосах видны точечные объекты, обозначенные как “G” (G – ghosts), которые инверсно меняют свою интенсивность при переключении интенсивности полос. Данные объекты неоднократно наблюдались в других работах [4, 5, 15], причем в случае их упорядочения при определенных условиях это приводило к ошибочной интерпретации структуры. Так, в работах [4, 5] они были интерпретированы как кластеры галлия, состоящие из 6–8 атомов. В работе [15] была сделана попытка интерпретации с точки зрения локализованного поверхностного заряда, однако серьезной аргументации приведено не было. Для изображений свободных состояний в обоих эксперименталь-

ных кадрах (2.7 и 3.0 В) на рис.4б в каждой светлой полосе видны три ряда атомных объектов, из которых внутренний ряд соответствуют рядам димеров галлия, а два внешних – рядам атомов галлия в sp^2 -состояниях [3]. Темные полосы на изображениях соответствуют вакансионным рядам, окруженным рядами мышьяка. Подобные изображения наблюдались ранее в работах [5, 7]. На кадре с $U_s = 3.0$ В видно, что атомы йода (яркие пятна) заполняют темные каналы.

Следует обсудить интерпретацию экспериментов [8, 9] и результаты расчетов [11], подтверждающие данную интерпретацию, для адсорбции хлора на GaAs(001)- $c(8 \times 2)$. В [8, 9] были получены СТМ-изображения (заполненные состояния, $U_s = -3.5$ В) хлорированной поверхности ($\theta_{Cl} \approx 0.025$), на которых атомы хлора располагались в темных полосах (атомное разрешение подложки получено не было). Авторами [8, 9] без каких-либо убедительных аргументов, только на основании β_2 модели [10], утверждалось, что хлор адсорбируется на атомах галлия, а в работе [11] уже в рамках ζ -модели было теоретически обосновано данное утверждение. Если обратиться к рис.4, то при таких высоких туннельных напряжениях темные полосы в расчетных СТМ-изображениях должны соответствовать рядам мышьяка, окружающим вакансионные ряды. В СТМ-изображениях, полученных нами при $U_s = -3.5$ В (см. рис.4а), ряды атомов мышьяка, формирующие стенки вакансионных каналов, также выглядят более темными. Удивительно, почему авторы ζ -модели не обратили внимание на данное несоответствие при выполнении расчетов [11].

Если в работах [8, 9, 11] не подвергается сомнению, что хлор должен адсорбироваться именно на атомах галлия, то в работе [16] методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения были получены прямые доказательства, что на начальном этапе хлорирования галлий-обогащенной поверхности GaAs(001)- (4×6) , полученной путем ионного травления (500 эВ) и отжига (580 °С) исходной поверхности (n -тип, Si, $1.2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$), сначала формируются связи As-Cl (экспозиция хлора $D < 1.2$ L), и лишь при более высокой степени покрытия ($D = 6$ L) наблюдаются химические сдвиги в линии Ga $3d$. Следует дать пояснения, что поверхность GaAs(001)- (4×6) , исследуемая в работе [16], есть не что иное, как поверхность GaAs(001)- $c(8 \times 2)$, в которой “духи” (G-объекты на рис.4а) формируют сверхструктуру (4×6) [4, 5]. Для того, чтобы подтвердить выводы работы [16], нами специально были проведены СТМ-измерения для низкой степени покрытия поверхнос-

ти GaAs(001)- $c(8 \times 2)$ хлором ($\theta < 0.1$). На рис.5 приведены результаты данных измерений. Аналогично



Место для тонового рисунка

Рис.5. Электронный оже-спектр (а) и СТМ-изображение (б) свободных состояний хлорированной ($\theta_{Cl} \approx 0.08$) поверхности GaAs(001)- $c(8 \times 2)$, 110×50 Å, $U_s = +3.5$ В, $I_t = 0.07$ нА

атомам йода при малой степени покрытия хлор занимает места над вакансионными рядами между атомами мышьяка.

Предварительные исследования, проведенные нами для большей степени покрытия поверхности йодом, показали, что при $\theta > 0.3$ происходит разрушение структуры $c(8 \times 2)$ и в ДМЭ начинает доминировать диффузная картина (1×1) . При насыщении монослоя йода формируется поверхностная решетка (1×1) -I, которая наблюдается в СТМ в виде отдельных доменов (50–100 Å) с расстояниями между атомами йода около 4.0 Å. Указанным структурным изменениям поверхности соответствуют химические сдвиги для оже-линии Ga $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$. Данные наблюдения не противоречат выводам работы [16], основанным на поведении фотоэлектронных спектров в процессе адсорбции хлора.

Таким образом, нами установлено следующее:

1. Атомно-разрешенные СТМ-изображения поверхности GaAs(001)- $c(8 \times 2)$ в общем соответствуют ζ -модели атомной структуры $c(8 \times 2)$ [3]. Наблюдаемая асимметричность в расположении атомных рядов мышьяка, окружающих димеры галлия, требует определенной коррекции ζ -модели.

2. Наблюдаются все характерные особенности в СТМ-изображениях для заполненных и свободных состояний, предсказанные в [3], однако величины туннельных напряжений, при которых происходят “переключения” СТМ-изображений, отличаются от расчетных [3].

3. При малой степени покрытия ($\theta < 0.1$) поверхности GaAs(001)-c(8×2) атомы йода и хлора адсорбируются над вакансионными рядами, располагаясь между атомами мышьяка.

Данные исследования были проведены в рамках программ Президиума РАН “Низкоразмерные квантовые структуры” и Отделения физических наук РАН “Спин-зависимые эффекты в твердых телах и спинтроника”, а также частично поддержаны Агентством по науке и инновациям РФ.

1

1. P. R. Varecamp, M. C. Hakanson, J. Kanski et al., Phys. Rev. B **54**, 2101 (1996).
2. K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga, and A. A. Vedeneev, Proceedings of SPM-2002, Russia. N.Novgorod, March 3–6, 2002, p. 99.
3. S.-H. Lee, W. Moritz, and M. Scheffler. Phys. Rev. Lett. **85**, 3890 (2000).
4. Q. Xue, T. Hashizume, J. M. Zhou et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 3177 (1995).
5. Q. Xue, T. Hashizume, and T. Sakurai, Appl. Surf. Sci. **141**, 244, (1999)
6. S. L. Scala, J. S. Hubacek, J. R. Tucker et al., Phys. Rev. B **48**, 9138 (1993).
7. H. Xu, Y. Y. Sun, Y. G. Li et al., Phys. Rev. B **70**, 081313 (2004).
8. J. G. McLean, P. Kruse, J. Guo-Ping et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 1488 (2000).
9. J. G. McLean, P. Kruse, J. Guo-Ping et al., J. Chem. Phys. A **103**, 10364 (1999).
10. D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup, and L.-E. Swartz, Phys. Rev. B **41**, 5701 (1990).
11. S. M. Lee, S.-H. Lee, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **89**, 239601 (2002); Phys. Rev. B **69**, 125317 (2004).
12. V. Yu. Yurov and A. N. Klimov, Rev. Sci. Instrum. **65**, 1551 (1994).
13. K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga, V. Yu. Yurov et al., Phys. Low Dim. Struct. 9/10, 7 (1996).
14. *Арсенид галлия. Получение, свойства, применение*, Под ред. Ф. П. Кесаманлы, Д. Н. Наследова, М.: Наука, 1973.
15. P. Kruse, J. McLean, and A. C. Kummel, J. Chem. Phys. **113**, 2060 (2000).
16. W.-H. Hung, S.-L. Wu, and C.-C. Chang, J. Phys. Chem. B **102**, 1141 (1998).