

УДК 538.971

©1995

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТИМЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ЗОН НА ПОВЕРХНОСТИ p -GaAs(Cs, O) ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.Л.Альперович, В.Н.Кузаев, А.С.Терехов, С.В.Шевелев

Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет
Поступила в Редакцию 6 июня 1994 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучена эволюция изгиба зон на поверхности p -GaAs(100) при адсорбции цезия и кислорода при комнатной температуре. Обнаруженные обратимые изменения величины изгиба зон свидетельствуют об отсутствии закрепления уровня Ферми состояниями дефектов.

Известно, что электронные поверхностные состояния, определяющие изгиб зон на поверхности полупроводников, могут быть обусловлены различными микроскопическими причинами и зависят от условий приготовления поверхности и от химической природы полупроводника и адсорбатов [1-9]. В работах Спайсера с сотрудниками [1] закрепление («пиннинг») уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны интерпретировалось в рамках модели поверхностных состояний, индуцированных универсальными собственными дефектами поверхности (110)GaAs, возникающими при хемосорбции посторонних атомов. Идеи о поверхностных состояниях, индуцированных собственными дефектами или разупорядочением поверхности, привлекались для объяснения свойств границ раздела других полупроводников различных ориентаций [2,3]. С другой стороны, эксперименты по адсорбции цезия и кислорода на поверхность (110)GaAs при пониженных температурах ($T \approx 100$ К) показали отсутствие пиннинга уровня Ферми [6,7]. Согласно [6,7], при низких температурах образование дефектов на поверхности подавлено; в этих условиях изгиб зон определяется поверхностными состояниями, индуцированными адатомами [5,9].

В работе [10] было впервые показано, что поочередная адсорбция цезия и кислорода на поверхности эпитаксиального p -GaAs при комнатной температуре приводит к многократным обратимым изменениям изгиба зон в интервале 0.1–0.6 eV, свидетельствующим об отсутствии

пиннинга уровня Ферми. Для измерений изгиба зон в [10] использовалась методика фотоотражения. В данной работе аналогичные по существу результаты получены с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Полученные результаты не являются простым подтверждением установленного в [10] факта, поскольку известно, что при комнатной температуре рентгеновское излучение влияет на процесс окисления арсенида галлия [11]. До настоящего времени обратимые изменения изгиба зон при $T = 300$ К методом рентгеновской спектроскопии не наблюдались, поэтому можно было предположить, что пиннинг уровня Ферми обусловлен влиянием рентгеновского излучения на химические реакции на поверхности.

В эксперименте использовались эпитаксиальные слои p -GaAs:Ge толщиной $10 \mu\text{m}$ и уровнем легирования $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, выращенные методом жидкофазной эпитаксии на полуизолирующих подложках (100)GaAs. Чистая поверхность GaAs приготавливалась по методике, описанной в [12-14]. После обезжиривания в кипящем толуоле образцы помещались на 10 секунд в травитель $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (20:1:1) (скорость травления $0.1 \mu\text{m/s}$). Далее в боксе, заполненном сухим азотом, проводилась обработка раствором HCl в изопропиловом спирте, промывка изопропиловым спиртом и сушка потоком азота. Согласно данным, полученным нами из Оже-спектров и рентгеновских фотоэлектронных спектров, такая обработка полностью удаляет оксиды с поверхности GaAs и пассисирует ее 1-2 монослоями мышьяка. Последующий прогрев образца в вакууме при температуре $T = 400^\circ\text{C}$ обеспечивает атомарно-чистую поверхность GaAs. Для того чтобы исключить окисление и загрязнение поверхности, перенос образцов из бокса в шлюзовую камеру электронного спектрометра осуществляется в герметичном транспортном контейнере, заполненном азотом.

Эксперименты проводились в двухкамерном электронном спектрометре ADES-500, имеющем аналитическую и препаративную сверхвысоковакуумные камеры, а также шлюз для загрузки образцов. Остаточное давление в аналитической камере составляло $1 \cdot 10^{-11}$ Торр, в препаративной камере — $1 \cdot 10^{-10}$ Торр. Прогрев образца и нанесение цезия и кислорода проводились в препаративной камере, а измерение спектров РФЭС — в аналитической. Доза цезия определялась по времени его нанесения из калиброванного источника. Следуя работе [15], мы полагали, что толщина цезиевого покрытия в один монослой (ML) соответствует максимуму в зависимости тока фотоэмиссии от времени нанесения цезия. Доза кислорода в лэнгмюрах (L) определялась как произведение давления на время ($1\text{L} = 10^{-6}$ Торр · s). Источником рентгеновского излучения служила рентгеновская пушка с алюминиевым анодом с энергией квантов 1486.6 eV. При работающей пушке давление в аналитической камере не превышало $2 \cdot 10^{-10}$ Торр. Измерялись участки спектра РФЭС с области линий, соответствующих фотоэмиссии с остовных уровней Ga-3d, As-3d, O-1s и Cs-3d_{5/2}.

Изменения изгиба зон $\Delta\varphi_s$ определялись по измерившимся изменениям энергии связи уровней Ga-3d и As-3d [16]. Ожидаемые изменения изгиба зон были меньше ширины рентгеновской спектральной линии, составляющей 1.4 eV, поэтому для повышения точности определения $\Delta\varphi_s$ мы использовали разностную методику. Данная методика основана на том, что в условиях нашего эксперимента форма спектральных

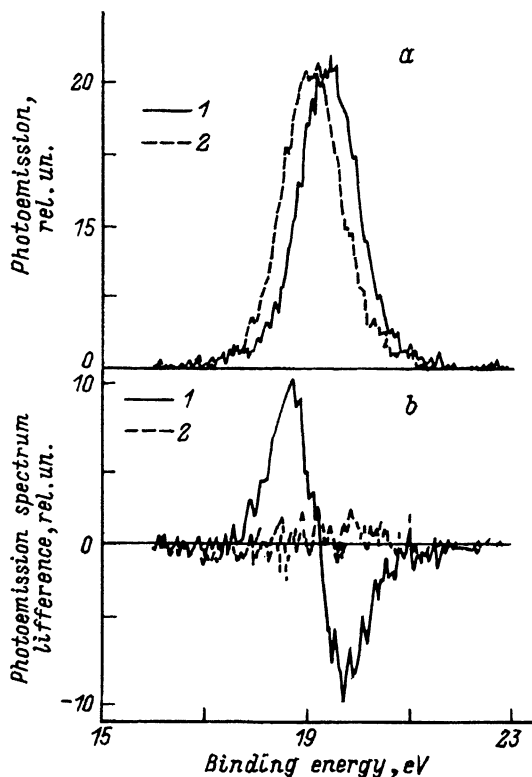


Рис. 1. Иллюстрация методики определения изменений изгиба зон по сдвигу линий в спектрах фотоэмиссии (РЕ).

а) Участок спектра фотоэмиссии в области линии Ga-3d, измеренной после нанесения 0.2 монослоя цезия на чистую поверхность (1) и после четырех циклов поочередной адсорбции цезия и кислорода (2). Для кривой 2 суммарная толщина слоя цезия $\theta_{Cs} = 3.1$ ML, суммарная доза кислорода — 6.7 L. Спектры приведены после вычитания фона и нормирования на одно и то же значение в максимуме. б) Разностные спектры рентгеновской фотоэмиссии. 1 — разность исходных спектров, приведенных на рис. 1, а, 2 — разность тех же спектров после сдвига кривой 2 на рис. 1, а по шкале энергий вправо на 0.35 eV.

линий Ga-3d и As-3d не изменяется при адсорбции цезия и кислорода. Причина неизменности формы состоит в том, что для использовавшейся энергии рентгеновских квантов глубина выхода фотоэмитированных электронов составляет ≈ 2 nm, что существенно больше толщины поверхностного слоя атомов GaAs (≈ 0.5 nm), для которого реакции хемосорбции приводят к значительным изменениям формы линий [6,16]. Благодаря неизменности формы линий разностная методика позволяет использовать информацию, содержащуюся во всем контуре линии. Разностная методика определения $\Delta\varphi_s$ проиллюстрирована на рис. 1. На рис. 1, а показаны спектры рентгеновской фотоэмиссии с остовных уровней Ga-3d после нанесения 0.2 ML цезия на чистую поверхность (кривая 1) и после четырех циклов поочередной адсорбции цезия и кислорода (кривая 2). Предварительно проводились вычитание фонового сигнала и приведение амплитуд пиков к одному значению. На рис. 1, б построены разность пиков Ga-3d (кривая 1), показанных на рис. 1, а, и разность этих же пиков, вычисленная после предварительного сдвига второго пика на 0.35 eV в сторону высоких энергий (кривая 2). Видно, что после сдвига пики совпадают в пределах статистического шума, составляющего с учетом флуктуаций фона около трех единиц по шкале оси ординат рис. 1. В общем случае энергетический сдвиг линий при обработке спектров находился путем совмещения пиков РФЭС по шкале энергий до достижения минимальной суммы квадратов значений разностного спектра. Ошибка определения изменения изгиба зон в наших экспериментах не превышала ± 30 meV.

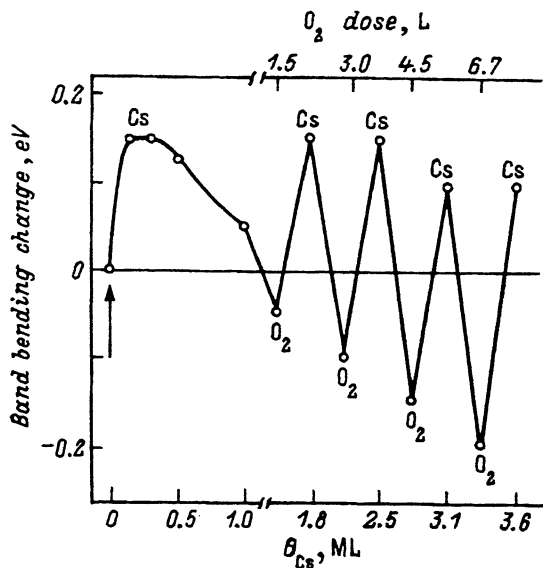


Рис. 2. Эволюция изгиба зон на поверхности p -GaAs при попеременной адсорбции цезия и кислорода.

За начало отсчета выбрана чистая поверхность (1). По оси абсцисс отложены суммарная доза цезия θ_{Cs} в монослоях (нижняя шкала) и доза кислорода в лэнгмюрах (верхняя шкала).

На рис. 2 показана эволюция изменений $\Delta\varphi_s$ поверхностного изгиба зон φ_s при попеременной адсорбции цезия и кислорода. Мы не проводили калибровку положения линий, необходимую для определения абсолютных значений φ_s . На основании результатов, полученных ранее для данной методики приготовления поверхности [10], полагалось, что изгиб зон на чистой поверхности p -(100)GaAs равен 0.35 eV и соответствует положительному заряду поверхности (изгиб зон «вниз»). По оси абсцисс на рис. 2 отложена суммарная толщина слоя цезия, рассчитанная по времени нанесения. При этом предполагалось, что коэффициент прилипания цезия равен единице как при нанесении первого монослоя [15], так и при последующем попеременном нанесении Cs и O_2 . Это предположение подтверждается линейностью зависимости площади под фотоэмиссионным пиком Cs- $3d_{5/2}$, пропорциональной количеству цезия на поверхности, от расчетной толщины слоя цезия θ_{Cs} (рис. 3).

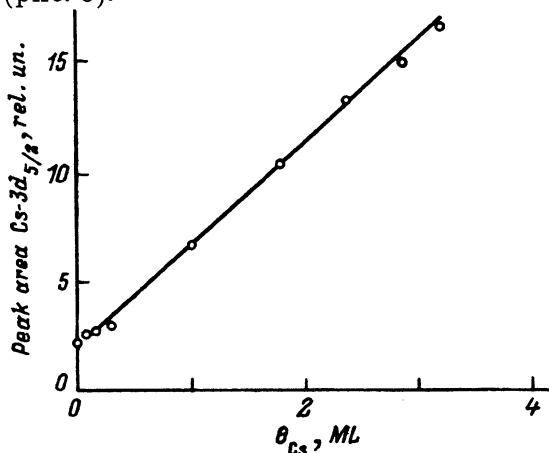


Рис. 3. Зависимость площади под пиком Cs- $3d_{5/2}$ от суммарной толщины θ_{Cs} слоя цезия, рассчитанной по времени нанесения.

Ненулевая площадь под пиком при $\theta_{Cs} = 0$ обусловлена тем, что данная зависимость измерялась при повторном цикле попеременного нанесения цезия и кислорода. После первого цикла был проведен прогрев образца в течение 10 минут при температуре около 500 °C; после такого прогрева на поверхности остается около 0.5 монослоя цезия [17].

Из рис. 2 видно, что нанесение 0.1 монослоя цезия приводит к увеличению изгиба зон φ_s от 0.35 до 0.50 eV. При дальнейшем нанесении цезия φ_s проходит через максимум и уменьшается до $\varphi_s = 0.40$ eV при толщине слоя цезия $\theta_{Cs} = 1$ ML. Согласно работе [9], немонотонное поведение («overshot») изгиба зон при нанесении цезия можно объяснить следующим образом. Увеличение φ_s при малых $\theta_{Cs} < 0.1$ ML обусловлено переносом электронов с изолированных донорных поверхностных состояний, индуцированных электроположительными адатомами цезия, в объем полупроводника и зарядкой поверхности ионами Cs^+ [4,7-9]. Насыщение φ_s при $\theta_{Cs} = 0.1 - 0.2$ ML происходит благодаря фиксации уровня Ферми на этих состояниях. Последующее уменьшение φ_s связано с эволюцией энергетического спектра Cs-индуцированных поверхностных состояний при увеличении θ_{Cs} . При $\theta_{Cs} < 1$ эта эволюция обусловлена влиянием поверхностных микродиполей, возникающих благодаря ионной связи хемосорбированных атомов цезия с кристаллом, а при $\theta_{Cs} \approx 1$ — еще и перекрытием волновых функций адатомов [9]. Как видно из рис. 2, адсорбция кислорода приводит к уменьшению изгиба зон до величины $\varphi_s = 0.30$ eV, меньшей начального значения. Следовательно, уменьшение φ_s происходит не только из-за нейтрализации цезия путем его окисления, но также благодаря уменьшению концентрации исходных поверхностных состояний.

При поочередной адсорбции цезия и кислорода наблюдаются изменения поверхностного изгиба зон с характерной амплитудой до 0.3 eV, причем как в сторону увеличения изгиба зон относительно чистой поверхности после адсорбции цезия (до $\varphi_s = 0.50$ eV), так и в сторону спрямления зон после адсорбции кислорода (до $\varphi_s = 0.15$ eV).

Эволюция изгиба зон была прослежена также по сдвигу линии $As-3d$. В пределах точности эксперимента результат совпал с приведенным на рис. 2. Это означает, что наблюдаемые сдвиги положения линий действительно связаны с изменениями изгиба зон, а не с возможными химическими реакциями при адсорбции.

Наблюдение многократных обратимых изменений величины изгиба зон на поверхности p -GaAs(Cs, O) указывает на то, что при попеременном нанесении цезия и кислорода индуцированные цезием поверхностные состояния периодически воспроизводятся на границе раздела p -GaAs(Cs, O). В дополнение к результатам, полученным методом фотоотражения [10], в данной работе экспериментально показано, что эти обратимые изменения происходят в условиях накопления на поверхности значительного количества цезия и, по всей видимости, кислорода, окисляющего цезий. В [10] наблюдалось до десяти циклов обратимых «переключений» изгиба зон, что соответствует ≈ 10 монослоям цезия и примерно такому же количеству кислорода [6]. В предположении о послойном наращивании цезий-кислородного покрытия необходимо рассматривать возможность воспроизведения поверхностных состояний атомами цезия, наносимыми поверх CsO_x , с последующим туннельным переносом электронов в объем полупроводника. Однако в процессе адсорбции Cs и O_2 происходят, по-видимому, сложные изменения структуры цезий-кислородного покрытия. Так, например, в кластерной модели [17,18] можно предположить, что после очередного окисления цезия большая часть оксида входит в цезий-кислородные кластеры, между которыми обнажаются участки чистой поверхности GaAs.

Тогда увеличение изгиба зон при очередном нанесении цезия можно объяснить возникновением цезий-индуцированных донорных поверхностных состояний на этих участках, поскольку для фиксации уровня Ферми на поверхностных состояниях необходима концентрация адатомов, составляющая только 0.01 монослоя. Для выяснения структуры цезий-кислородного покрытия требуются дополнительные исследования.

Следует отметить, что в экспериментах по фотоотражению [10] наблюдалась большая амплитуда переключений изгиба зон (до 0.5 eV) по сравнению с амплитудой $\Delta\varphi_s = 0.35$ eV, полученной в данной работе из фотоэмиссионных спектров. Это отличие превышает случайную ошибку измерения φ_s в каждом из методов и может быть отчасти обусловлено тем, что энергия связи основных уровней измеряется на некотором эффективном расстоянии от поверхности из-за конечной глубины выхода электронов. Кроме того, мы наблюдали релаксацию величины $\Delta\varphi_s$ при измерениях спектров фотоэмиссии, обусловленную как влиянием атмосферы сверхвысоковакуумной установки, так и воздействием рентгеновского излучения. За 20–30 минут, необходимых для измерения линий Ga-3d, As-3d, O-1s, Cs-3d_{5/2} и затем опять линии Ga-3d, релаксация составляла от 10 до 30% от величины $\Delta\varphi_s$. В отличие от [10] нанесение адсорбатов и измерение спектров проводились в разных камерах сверхвысоковакуумной установки, поэтому частичная релаксация могла происходить и при перегрузке образца.

Таким образом, в данной работе показано, что обратимые изменения изгиба зон на поверхности GaAs(Cs, O) при комнатной температуре, свидетельствующие об отсутствии закрепления уровня Ферми, можно наблюдать методом РФЭС, несмотря на возможное влияние рентгеновского излучения на поверхностные химические реакции. Показано, что многократные обратимые переключения изгиба зон в процессе попеременного нанесения цезия и кислорода происходят в условиях накопления на поверхности оксидов цезия.

Авторы выражают благодарность А.Г.Паулишу за помощь в проведении эксперимента и полезные обсуждения.

Работа получила частичную поддержку Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-02-15177), а также по Программе «Университеты России» (грант ЗН-354).

Список литературы

- [1] Spicer W.E., Chye P.W., Skeath P.R., Su C.Y., Lindau I. // J. Vac. Sci. Technol. 1979. V. 16. N 5. P. 1422–1432.
- [2] Spicer W.E., Kendelewicz T., Newman N., Cao R., McCants C., Miyano K., Lindau I., Liliental-Weber Z., Weber E.R. // Appl. Surf. Sci. 1988. V. 33/34. P. 1009–1029.
- [3] Hasegawa H., Ohno H. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1986. V. 4. N 4. P. 1130–1138.
- [4] Mönch W. // Rep. Prog. Phys. 1990. V. 53. P. 221–278.
- [5] Freeouf J.L., Woodall J.M., Brillson L.J., Viturro R.E. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. N 1. P. 69–71.
- [6] Laubschat C., Prietsch M., Domke M., Weschke E., Remmers G., Mandel T., Ortega J.E., Kaindl G. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. N 11. P. 1306–1309.
- [7] Cao R., Miyano K., Kendelewicz T., Lindau I., Spicer W.E. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. N 13. P. 1250–1252; Physica Scripta. 1990. V. 41. N 6. P. 887–891.
- [8] Mönch W. // Europhys. Lett. 1988. V. 7. N 3. P. 275–279.
- [9] Klepeis J.E., Harrison W.A. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1989. V. 7. N 4. P. 964–970.

- [10] Альперович В.Л., Паулиш А.Г., Терехов А.С., Ярошевич А.С. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 5. С. 289–292.
- [11] Vasquez R.P., Lewis B.F., Grunthaler F.J. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. N 3. P. 293–295.
- [12] Галицын Ю.Г., Мансуров В.Г., Пошевнев В.И., Терехов А.С., Окорокова Л.Г. // Поверхность. 1989. № 4. С. 147–150.
- [13] Галицын Ю.Г., Пошевнев В.И., Мансуров В.Г., Терехов А.С. // ПТЭ. 1988. № 4. С. 191–192.
- [14] Alperovich V.L., Bolkhovityanov Yu.B., Paulish A.G., Terekhov A.S. // Nucl. Inst. Meth. A. 1994. V. 340. N 4. P. 429–435.
- [15] Van Bommel A.J., Crombeen J.E. // Surf. Sci. 1974. V. 45. N 1. P. 308–313.
- [16] Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д.Бриггса и М.П.Сиха. М.: Мир, 1987. 600 с.
- [17] Rodway D.C., Allenson M.B. // J. Phys. D. 1986. V. 19. N 7. P. 1353–1371.
- [18] Burt M.G., Heine V. // J. Phys. C. 1978. V. 11. N 5. P. 961–968.