

13,12

Обратимый фазовый переход $c(4 \times 4) \leftrightarrow (1 \times 2)$ на поверхности $\text{Ba}/\text{Ge}(100)$, управляемый адсорбцией и десорбцией кислорода

© М.В. Кузьмин, С.В. Сорокина

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

E-mail: m.kuzmin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 31 января 2023 г.

В окончательной редакции 31 января 2023 г.

Принята к публикации 1 февраля 2023 г.

Модифицированные поверхности (100) полупроводников IV группы успешно используются в качестве подложек для выращивания пленок кристаллических оксидов, в частности, BaO . В этой связи важно понимать механизмы формирования и физико-химические свойства поверхностных атомных структур, образующихся на указанных подложках. В настоящей работе с помощью комплекса современных экспериментальных методов исследован обратимый фазовый переход $c(4 \times 4) \leftrightarrow (1 \times 2)$ на поверхности $\text{Ba}/\text{Ge}(100)$, обусловленный присутствием на ней атомов кислорода. Получены сведения о структурных и электронных свойствах указанных поверхностных реконструкций, а также предложены их атомные модели. Приведенные результаты важны, в частности, с точки зрения интеграции германия в используемые в настоящее время кремниевые технологии.

Ключевые слова: поверхность, германий, адсорбированный слой, барий, кислород, фазовый переход, атомная структура, сканирующая туннельная микроскопия, фотоэлектронная спектроскопия с применением синхротронного излучения.

DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55308.14

1. Введение

В настоящее время германий является одним из наиболее перспективных, наряду с графеном и дисульфидом молибдена, материалом, который может быть использован в существующих кремниевых технологиях. Так, по сравнению с Si он имеет более высокую подвижность электронов и дырок и более привлекателен в качестве материала токопроводящего канала в МОП-транзисторах [1,2]. Также германий перспективен для создания инфракрасных фотодиодов в фотонных интегральных схемах на основе кремния [1,3].

В то же время внедрение германия в Si технологии сопряжено с двумя существенными трудностями. Во-первых, оксидные пленки GeO_x на его поверхностях недостаточно стабильны и могут разлагаться при температурах $\sim 300^\circ\text{C}$ [4]. Вторая трудность связана с тем, что границы раздела Ge и Si с наносимыми на них чужеродными пленками весьма заметно отличаются друг от друга. В частности, эти отличия можно проиллюстрировать на примере эпитаксиальных пленочных структур $\text{BaO}/\text{Si}(100)$ [5] и $\text{BaO}/\text{Ge}(100)$ [6]. В таких системах для роста кристаллической пленки оксида бария поверхность подложки предварительно должна быть модифицирована специфическим образом. В случае Si(100) на чистую поверхность наносили 0.5 монослоя (ML) атомов стронция, что приводило к образованию реконструкции (1×2) , в которой оборванные связи поверхностных атомов кремния насыщались валентными электронами адсорбата [7,8]. В свою очередь, для

Ge(100) на поверхности вначале создавали реконструкцию $c(4 \times 4)$, индуцированную слоем атомов Ba, а затем на ней адсорбировали кислород, в результате чего формировалась структура $\text{O}-\text{Ba}-\text{Ge}(100)(1 \times 2)$, служившая подложкой для роста кристаллической оксидной пленки [6]. Кроме того, было установлено, что локальные дефекты, образующиеся в области интерфейсов $\text{BaO}/\text{Si}(100)$ и $\text{BaO}/\text{Ge}(100)$, имеют различную природу и существенным образом влияют на электронные и электрические свойства пленочных структур [5,6]. Таким образом, из всего сказанного вытекает, что для успешной интеграции Ge в Si-технологии необходимо более детальное понимание поверхностных структур, формирующихся при взаимодействии этих полупроводников с адсорбированными слоями. В настоящее время данная проблема еще далека от своего решения. Так, например, атомное строение поверхностей $\text{Ba}/\text{Ge}(100)c(4 \times 4)$ и $\text{O}-\text{Ba}-\text{Ge}(100)(1 \times 2)$ не было исследовано вовсе. Цель данной работы состоит в прояснении этого вопроса.

В предыдущих исследованиях, посвященных адсорбированным слоям бария на Ge(100), уже были получены сведения о ряде реконструкций, формирующихся в области субмонослойных покрытий, а именно: структурах (2×3) , (4×3) и $c(2 \times 6)$ при покрытии 1/6 ML, (9×1) в интервале покрытий 1/4–1/2 ML, а также (6×1) при 1 ML [9–11]. Атомное строение этих адсорбционных фаз было изучено с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и квантово-химических расчетов на основе теории функционала плотности. Также было обнаружено, что атомы Ba проявляют тенденцию занимать

адсорбционные центры „сверху“ (on-top) и образовывать изолированные мономеры, димеры, вытянутые цепочечные структуры, состоящие из атомов этого металла, а также поверхностные фазы с атомами, внедренными в ряды поверхностных димеров Ge [12]. Во всех этих структурах характер адсорбционных связей является преимущественно ионным [12]. Приведенные выше результаты, однако, не дают представлений об атомном и электронном строении поверхностей $\text{Ba}/\text{Ge}(100)c(4 \times 4)$ и $\text{O}-\text{Ba}-\text{Ge}(100)(1 \times 2)$, которые важны для создания пленочных структур оксид-германий и которым посвящена настоящая статья.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились *in situ* с помощью двух сверхвысоковакуумных установок. Фотоэлектронные спектры были получены на канале I4 синхротрона MAX-lab (Швеция) при комнатной температуре и точном давлении в камере $4 \cdot 10^{-11}$ Торр. Для их регистрации использовался анализатор SPECS Phoibos 100. Энергетическое разрешение было не хуже 100 meV. Энергия фотонов ($h\nu$) и угол вылета электронов относительно нормали к поверхности (θ_e) варьировались для изменения глубины выхода из образца. Телесный угол сбора составлял $\pm 1^\circ$ для спектров остовных уровней и $\pm 9^\circ$ для спектров валентной зоны. Для калибровки энергий связи применялась танталовая лента, которая была очищена в кислороде. Количественный анализ спектров Ge 3d и Ba 4d проводился путем их разложения на отдельные компоненты методом наименьших квадратов с использованием линейной комбинации модельных спин-орбитальных функций Voigt. Фон вычитался из спектров с помощью метода Shirley [13].

Другая установка (базовое давление $5 \cdot 10^{-11}$ Торр) была оснащена оптикой дифракции медленных электронов (ДМЭ), сканирующим туннельным микроскопом Omicron STM1, работающим при комнатной температуре, рентгеновским фотоэлектронным спектрометром (РФЭС) и ионной пушкой для бомбардировки образцов ионами Ar^+ . Изображения СТМ были получены в режиме постоянного тока с помощью острий, изготовленных из вольфрама. Для обработки данных частично применялся программный пакет WSxM [14].

В качестве подложек использовались образцы Ge(100) *n*-типа, легированные сурьмой ($\sim 1 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Их поверхности очищались с помощью повторяющихся циклов ионной бомбардировки при температуре 400°C с последующим отжигом кристалла при 630°C . Очистка производилась до появления четких и ярких рефлексов картины ДМЭ (2×1). Для контроля чистоты использовались методы РФЭС, СТМ, а также фотоэлектронной спектроскопии с применением синхротронного излучения. Напыление бария осуществлялось из испарителей, нагреваемых вольфрамовыми спиралями. Калибровка потока проводилась на основе известных фа-

зовых диаграмм для адсорбционных систем $\text{Ba}-\text{Si}(111)$ и $\text{Ba}-\text{Si}(100)$ [15–17]. За один монослой атомов Ba на поверхности Ge(100) принималась атомная концентрация $6.24 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, соответствующая плотности атомов германия на нереконструированной грани. Во время осаждения адсорбата подложка находилась при комнатной температуре. Затем она прогревалась при 650°C в течение 30 min для полного упорядочения поверхностных структур. Температура измерялась с помощью инфракрасного пирометра с точностью $\pm 20^\circ$.

Для адсорбции кислорода использовалась система напуска с дифференциальной откачкой. Напуск в вакуумную камеру осуществлялся с помощью дозирующего вентиля. Образцы выдерживались в кислороде при комнатной температуре и давлении $1 \cdot 10^{-7}$ Торр. Время выдержки составляло 60 s, что соответствует дозе 6 L (Ленгмюр, $1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$).

3. Результаты

3.1. Дифракция медленных электронов

На рис. 1, *a* показана дифракционная картина поверхности Ge(100), на которой нет адсорбированных атомов Ba и O. Эта поверхность при комнатной температуре имеет структуру (2×1) (более подробно она рассмотрена в п. 3.2). Две эквивалентные, взаимно ортогональные, элементарные ячейки этой структуры в обратном пространстве отмечены на рис. 1, *a* сплошными и пунктирными линиями.

На рис. 1, *b* представлена дифракционная картина, полученная после осаждения на поверхность $\sim 0.7 \text{ ML}$ атомов Ba. Положения рефлексов на этой картине полностью совпадают с геометрией решетки $c(4 \times 4)$ в обратном пространстве (рис. 1, *c*). На этом рисунке большими кружками обозначена структура (1×1) , а маленькими — структура $c(4 \times 4)$. Линиями показаны элементарные ячейки обеих структур. Таким образом, можно сделать вывод, что при данном покрытии атомы Ba индуцируют на поверхности германия реконструкцию $c(4 \times 4)$. Следует заметить, что эта реконструкция в равной степени может быть обозначена как $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$. Далее для определенности будем использовать лишь первое ее обозначение. Также необходимо отметить, что покрытие адсорбата, необходимое для заполнения реконструкции $c(4 \times 4)$, независимо определялось не только по времени напыления, но с помощью метода РФЭС путем сопоставления интенсивностей линий Ba 4d для структур $c(4 \times 4)$ и (2×3) (последняя имеет покрытие $1/6 \text{ ML}$ [11]). На основании полученных результатов можно заключить, что количество атомов бария в структуре $c(4 \times 4)$ равно $0.70 \pm 0.12 \text{ ML}$.

Взаимодействие поверхности $\text{Ba}/\text{Ge}(100)c(4 \times 4)$ с кислородом приводит к появлению дифракционной картины, показанной на рис. 1, *d*. Из нее следует, что после адсорбции кислорода рефлексыв сверхструктуры $c(4 \times 4)$

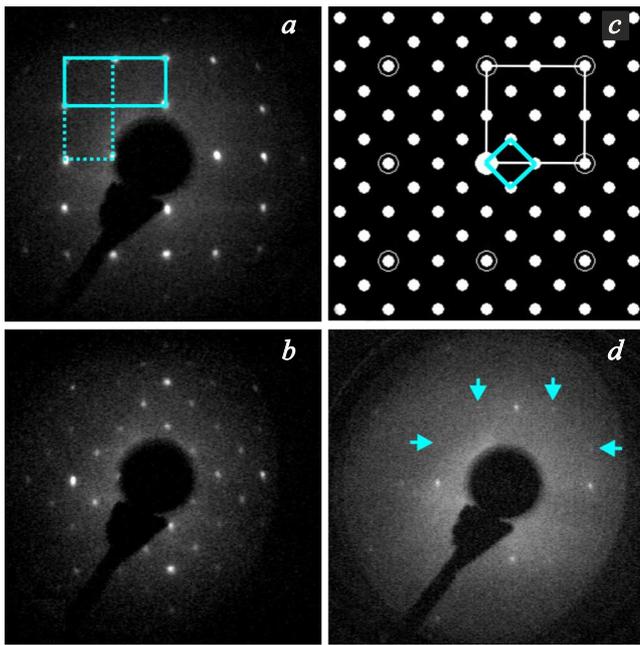


Рис. 1. Дифракционные картины для различных поверхностей Ge(100). *a* — чистая поверхность. Энергия электронов (E_p) равна 132 eV. Линиями отмечены две взаимно перпендикулярные элементарные ячейки поверхностной сверхструктуры. *b* — поверхность с адсорбированным слоем Ва при покрытии ~ 0.7 ML. $E_p = 116$ eV. *c* — схематическое расположение рефлексов для сверхструктуры $c(4 \times 4)$ (заполненные маленькие символы). Структура (1×1) показана большими незаполненными символами. Линиями выделены элементарные ячейки обеих структур. *d* — поверхность после адсорбции кислорода. $E_p = 136$ eV. Стрелками отмечены рефлексы структуры (1×2) .

полностью исчезают, а вместо них наблюдаются лишь слабые рефлексы с двойной периодичностью (отмечены стрелками). Это означает, что кислород вызывает фазовый переход $c(4 \times 4) \rightarrow (1 \times 2)$. Интересно, что он полностью обратим. Если образец, полученный после взаимодействия с кислородом, прогреть при 650°C в течение 30 min, то на экране дифрактометра вновь появляется структура $c(4 \times 4)$, подобная изображенной на рис. 1, *b*. После этой трансформации, т.е. обратного перехода $(1 \times 2) \rightarrow c(4 \times 4)$, в спектрах РФЭС сигнал от атомов О на поверхности не регистрируется. Интенсивность же линии Ва $4d$ остается неизменной. Все это свидетельствует о полном восстановлении структуры Ва/Ge(100) $c(4 \times 4)$. Обратимый переход $c(4 \times 4) \leftrightarrow (1 \times 2)$, вызываемый адсорбцией и десорбцией кислорода, может быть произведен неограниченное количество раз. Его обратимость указывает на различие в прочности адсорбционных связей атомов О и Ва с подложкой: атомы кислорода связаны слабее, чем атомы металла. Удаление первых с поверхности при 650°C не приводит к десорбции атомов бария. Это

и обуславливает возможность полностью восстановить реконструкцию $c(4 \times 4)$.

3.2. Сканирующая туннельная микроскопия

На рис. 2, *a* представлено СТМ-изображение чистой подложки, полученное в режиме туннелирования электронов из заполненных состояний на поверхности образца в острие. Из этого рисунка видно, что поверхность образована регулярно повторяющимися рядами выступов, которые обусловлены димерами атомов Ge [18–21]. Расстояние между соседними рядами равно $2a_{\text{Ge}}$ (где $a_{\text{Ge}} = 3.99 \text{ \AA}$ — постоянная решетки на нереконструированной поверхности Ge(100)), а расстояние между соседними выступами в ряду — a_{Ge} . Таким образом, поверхность, изображенная на рис. 2, *a*, имеет структуру (2×1) .

При более детальном рассмотрении рис. 2, *a* можно заметить, что вид СТМ-выступов на разных участках поверхности не одинаков. На большей ее части, т.е. на удалении от локальных дефектов, выступы имеют симметричную вытянутую форму, как показано на вставке *A'*. Ранее [18–21] было установлено, что ось димеров Ge наклонена по отношению к плоскости грани (100), и таким образом они имеют асимметричную наклонную форму. При комнатной температуре такие димеры совершают быстрые колебания между двумя возможными положениями $\text{Ge}_\uparrow\text{—Ge}_\downarrow$ и $\text{Ge}_\downarrow\text{—Ge}_\uparrow$ (flip-flop motion). Период этих колебаний намного меньше характерного времени регистрации изображения димера в СТМ ($\sim 10^{-3}$ s). Поэтому наблюдаемые выступы представляют собой усредненную во времени картину и имеют симметричный вид, как видно на вставке *A'*.

В то же время на локальных участках поверхности (например, область *A''* на рис. 2, *a*) динамические колебания димеров могут блокироваться различными дефектами, что приводит к стабилизации одной из двух наклонных конфигураций $\text{Ge}_\uparrow\text{—Ge}_\downarrow$ или $\text{Ge}_\downarrow\text{—Ge}_\uparrow$. Наклон оси таких димеров не изменяется во времени. В этом случае выступы на СТМ-изображении имеют асимметричную форму, как показано на вставке *A''*. Максимум плотности заполненных состояний асимметричных димеров локализован вблизи верхних атомов Ge_\uparrow .

На рис. 2, *b* представлено СТМ-изображение для поверхности Ge(100) с адсорбированным слоем атомов Ва при покрытии несколько меньше, чем 0.7 ML. Легко обнаружить, что формирование этого слоя сопровождается изменением морфологии поверхности. Во-первых, на ней сосуществуют две адсорбционные фазы *H* и *L*, расположенные на разных высотах. Во-вторых, домены этих фаз вытянуты вдоль основных кристаллографических направлений $[011]$ и $[0\bar{1}1]$ на грани (100). Это свидетельствует о том, что деформации кристаллической решетки, обусловленные различием ковалентного диаметра атома Ва (4.30 Å) и постоянной решетки поверхности Ge(100) (3.99 Å), имеют высокую степень

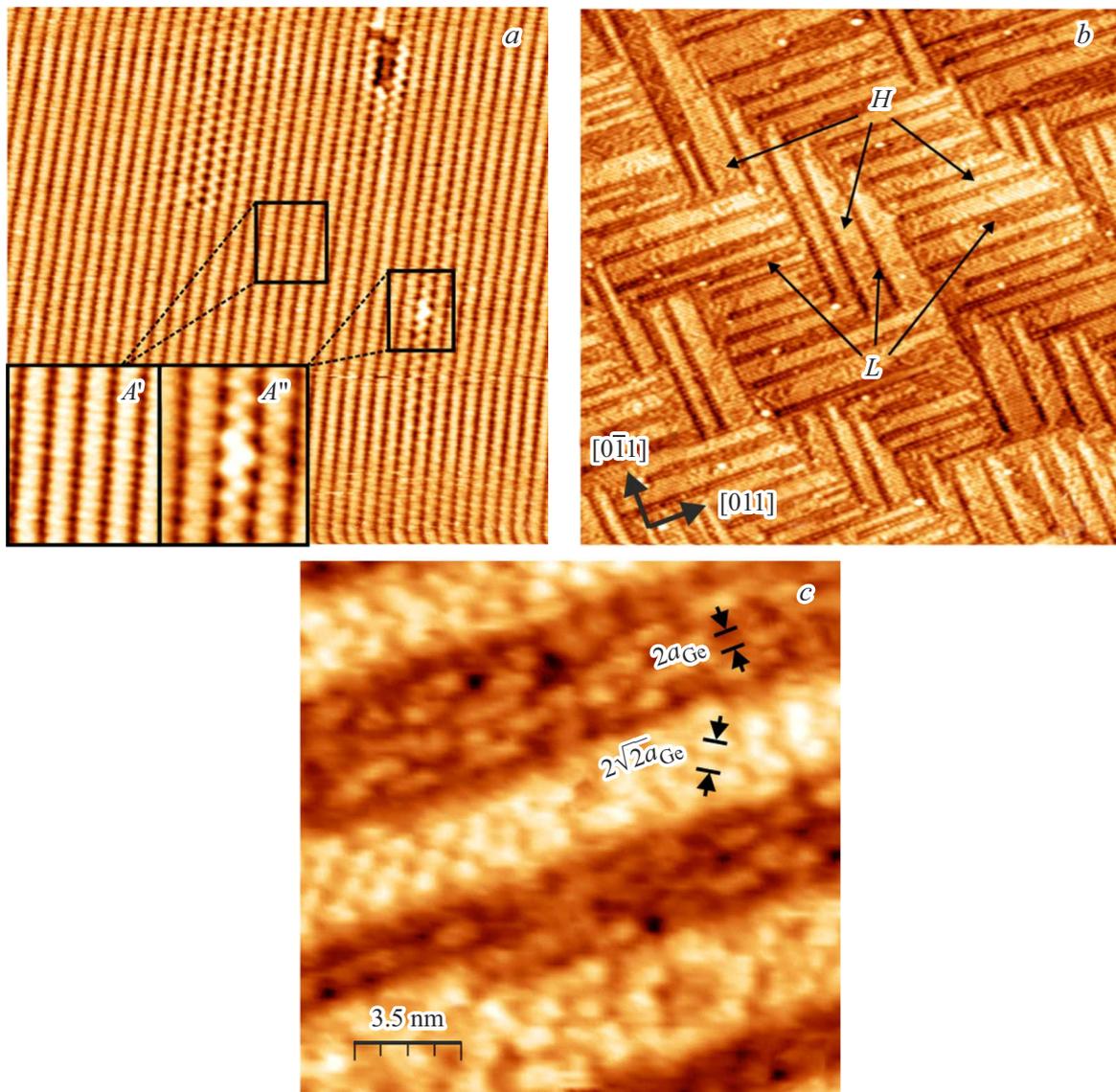


Рис. 2. *a* — STM-изображение чистой поверхности $\text{Ge}(100)$. Напряжение смещения на образце $V_S = -1.3 \text{ V}$. Туннельный ток $I_t = 0.10 \text{ nA}$. Размер изображения $27 \times 27 \text{ nm}$. Вставки показывают фрагменты изображения с двукратным увеличением. *b* — STM-изображение поверхности $\text{Ba}/\text{Ge}(100)$ при покрытии $< 0.7 \text{ ML}$. $V_S = -1.5 \text{ V}$, $I_t = 0.21 \text{ nA}$. Размер изображения $150 \times 150 \text{ nm}$. Стрелками отмечены адсорбционные фазы H и L . *c* — участок поверхности, показанной на изображении *b*, в увеличенном масштабе. Размер участка $18 \times 18 \text{ nm}$.

пространственной анизотропии. Поверхностное натяжение имеет меньшую величину в направлении роста доменов (т.е. вдоль вытянутых полос на рис. 2, *b*) и большую величину в перпендикулярном направлении. Таким образом, минимизация поверхностного натяжения играет существенную роль в процессе роста слоев Ba на $\text{Ge}(100)$.

Более подробную информацию о структуре адсорбированного слоя можно получить из анализа STM-изображения с атомным разрешением, показанного на рис. 2, *c*. Из него видно, что атомное строение адсорбционных фаз H и L не одинаково. Структура L образована рядами слаборазрешенных выступов

с расстоянием между соседними рядами $2a_{\text{Ge}}$. Также вдоль рядов видно большое количество дефектов (вакансий), которые проявляются в виде темных углублений. Такая структура является близким подобием реконструкции (1×2) , индуцированной $1/2 \text{ ML}$ Sr на $\text{Si}(100)$ [22]. На основании этого можно предположить, что фаза L имеет атомное строение, аналогичное $\text{Sr}/\text{Si}(100)(1 \times 2)$.

Адсорбционная фаза H имеет несколько иной вид. Она представляет собой регулярный массив выступов, образующих квадратную решетку с длиной ребра ячейки $2\sqrt{2}a_{\text{Ge}}$, и следовательно, имеет структуру $c(4 \times 4)$. Эта реконструкция покрывает практически всю поверхность

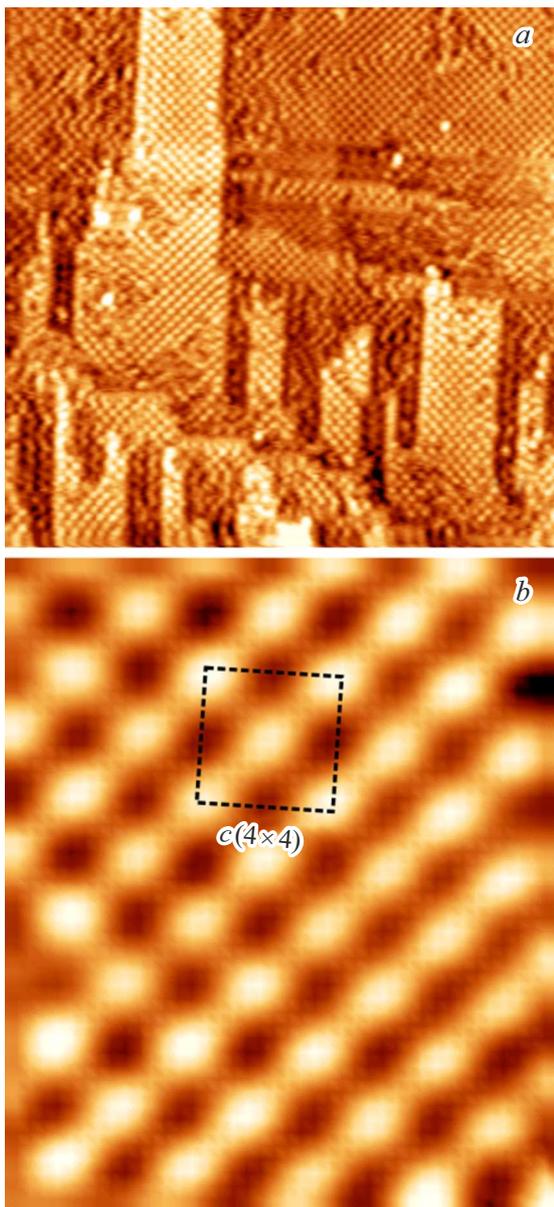


Рис. 3. *a* — STM-изображение поверхности Ва/Ge(100) при покрытии 0.7 ML. $V_S = -2.0$ V, $I_t = 0.10$ nA. Размер изображения 64×64 nm. *b* — STM-изображение, полученное для поверхности $c(4 \times 4)$ с высоким разрешением. Параметры аналогичны (*a*). Размер изображения 6.7×8.0 nm. Пунктирными линиями показана элементарная ячейка $c(4 \times 4)$.

подложки при 0.7 ML, как показано на рис. 3, *a*. Ее STM-изображение, полученное с высоким разрешением, представлено на рис. 3, *b*. Пунктирными линиями на нем выделена элементарная ячейка $c(4 \times 4)$.

Для более глубокого понимания природы структур (1×2) и $c(4 \times 4)$ в настоящей работе был проведен количественный анализ морфологии поверхностей на основе результатов STM. Процедура такого анализа подробно рассмотрена в работе [23]. На рис. 4, *a* представлено распределение высот (гистограмма шероховатости) для

STM-изображения, полученного для поверхности, на которой сосуществуют обе фазы (см. вставку рисунка). На этом распределении каждая экспериментальная точка характеризует число повторений высоты в интервале от $z - \Delta z$ до $z + \Delta z$, где $\Delta z = 5.39 \cdot 10^{-2}$ Å. Как видно, приведенная гистограмма является асимметричной. В то же время аналогичная зависимость, полученная для одной лишь фазы $c(4 \times 4)$ (рис. 4, *b*), имеет симметричный вид. Обе гистограммы на рис. 4 были разложены на отдельные компоненты, используя модельные функции гауссовой формы (изображены сплошными линиями). Анализ показал, что для воспроизведения зависимости рис. 4, *a* достаточно двух компонент (α и β), а зависимости рис. 4, *b* — одной. Компонента α соответствует адсорбционной фазе (1×2) , а компонента β — фазе (4×4) (L и H на рис. 2, *b* соответственно). Расстояние между максимумами пиков α и β равно 1.95 Å. Эту величину можно интерпретировать как различие двух

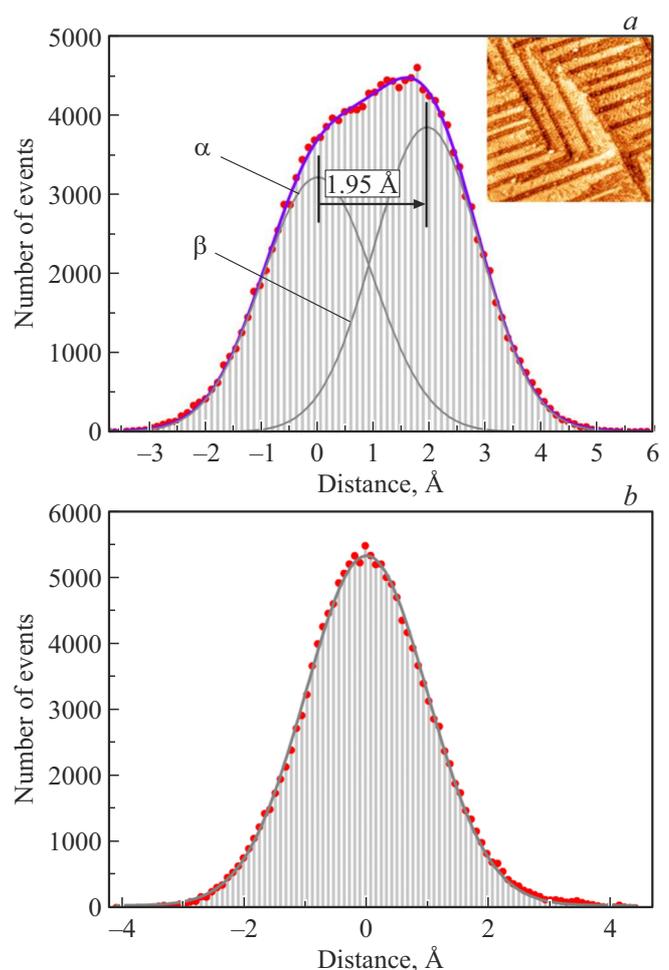


Рис. 4. *a* — распределение высот для STM-изображения поверхности, на которой сосуществуют адсорбционные фазы $c(4 \times 4)$ и (1×2) , индуцированные барьером. STM-изображение показано на вставке. *b* — распределение высот для STM-изображения поверхности, на которой образована адсорбционная фаза $c(4 \times 4)$ (рис. 3, *a*).

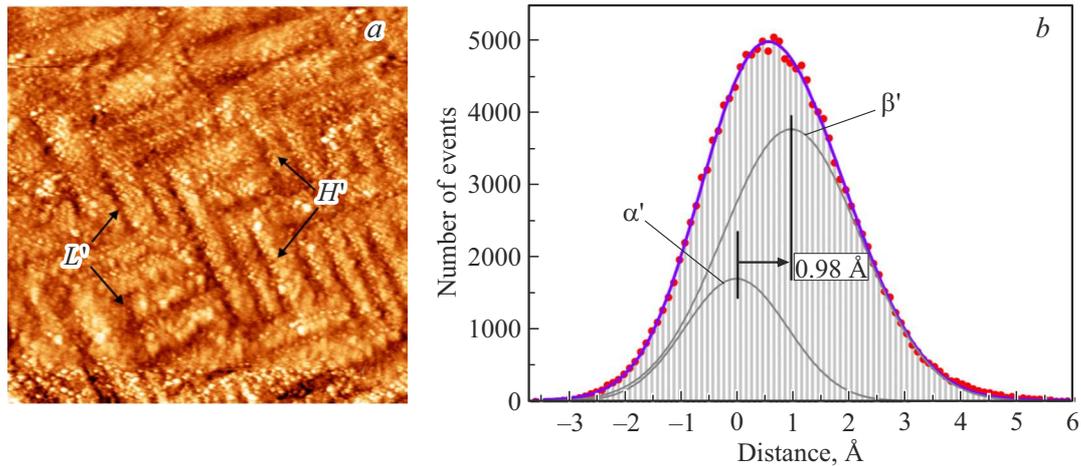


Рис. 5. *a* — STM-изображение поверхности $\text{Ba}/\text{Ge}(100)$ после окисления. $V_S = -2.1 \text{ V}$, $I_t = 0.21 \text{ nA}$. Размер изображения $100 \times 100 \text{ nm}$. *b* — распределение высот на STM-изображении (*a*).

фаз по высоте. Указанное значение заметно превышает высоту монокристаллической ступени на поверхности $\text{Ge}(100)$ (1.40 \AA). Ширина каждого из пиков составляет $\approx 2.2 \text{ \AA}$.

На рис. 5, *a* представлено STM-изображение поверхности $\text{Ba}/\text{Ge}(100)$ после окисления, т. е. после фазового перехода $c(4 \times 4) \rightarrow (1 \times 2)$. Из рисунка видно, что после взаимодействия с кислородом структура $c(4 \times 4)$ больше не наблюдается, но характерная морфология поверхности с вытянутыми островками (H') и долинами между ними (L'), подобная морфологии на рис. 2, *b*, все еще сохраняется. Иными словами, образование связей с атомами O качественно не изменяет морфологию поверхности. Этот вывод подтверждается результатами, показанными на рис. 5, *b*. На нем представлено распределение высот для изображения рис. 5, *a*. Оно состоит из двух компонент, обусловленных доменами H' (пик β') и областями между ними L' (пик α'). Расстояние между α' и β' составляет 0.98 \AA . Пик α' имеет ширину 2.1 \AA , близкую к аналогичным величинам для пиков α и β на рис. 4, *a*. Ширина пика β' равна 2.9 \AA . Можно предположить, что уширение этого пика обусловлено адсорбцией кислорода.

3.3. Фотоэлектронная спектроскопия

3.3.1. $4d$ -уровень Ba . В нижней части рис. 6 показан нормированный фотоэлектронный спектр $4d$ -уровня бария для поверхности $\text{Ba}/\text{Ge}(100)c(4 \times 4)$, полученный при $h\nu = 130 \text{ eV}$ и $\theta_e = 0^\circ$. Экспериментальные данные представлены светлыми символами. На первый взгляд, этот спектр состоит из одного спин-орбитального дублета. Однако более тщательный анализ показывает, что для точного воспроизведения формы линии, в частности, минимума в области энергий $91.5\text{--}92.0 \text{ eV}$, необходимы два спин-орбитальных дублета γ_1 и γ_2 (рис. 6). Сказанное означает, что в структуре $c(4 \times 4)$ имеются два неэквивалентных адсорбционных

положения для атомов Ba , которые и обуславливают компоненты γ_1 и γ_2 при эмиссии электронов с $4d$ -уровней этих атомов. Различие в энергиях этих компонент равно 0.51 eV . Отношение их интенсивностей составляет $1:4$. Без учета дифракционных эффектов оно соответствует количественному соотношению атомов Ba , занимающих адсорбционные центры двух типов. Другими параметрами разложения $4d$ -спектров Ba были лоренцевская и гауссова ширина компонент $\omega_L = 0.31$ и $\omega_G = 0.70\text{--}0.72 \text{ eV}$ соответственно, спин-орбитальное расщепление ($2.66 \pm 0.04 \text{ eV}$) и отношение интенсивностей $4d_{3/2}$ и $4d_{5/2}$ -подуровней (*branching ratio*, 0.72 ± 0.06). Две последние величины могут незначительно меняться для различных поверхностей и условий эксперимента [15].

В верхней части рис. 6 представлен аналогичный спектр после фазового перехода $c(4 \times 4) \rightarrow (1 \times 2)$, индуцированного кислородом. Его вид практически не изменился после окисления. Как и до взаимодействия с кислородом, спектр состоит из двух компонент γ_1 и γ_2 , отношение их интенсивностей равно $1:4$, и различие в энергии составляет 0.51 eV . Единственное отличие спектров, приведенных в нижней и верхней частях рис. 6, состоит в том, что после указанного фазового перехода наблюдается увеличение параметра ω_G до $0.87\text{--}0.92 \text{ eV}$. Уширение γ_1 и γ_2 может быть вызвано некоторым возрастанием степени неомогенности адсорбционных мест для атомов металла. Таким образом, спектроскопия $4d$ -уровня бария свидетельствуют о том, что фазовый переход $c(4 \times 4) \rightarrow (1 \times 2)$ практически не сопровождается изменением состояния адсорбированного слоя металла.

3.3.2. $3d$ -уровень Ge . В левой части рис. 7 представлены нормированные спектры $3d$ -уровня Ge , полученные для реконструкции $c(4 \times 4)$ при $h\nu = 90 \text{ eV}$. Нижний спектр на этом рисунке регистрировался при $\theta_e = 0^\circ$, что соответствует более высокой чувствительности к объему образца, а верхний спектр — при $\theta_e = 60^\circ$,

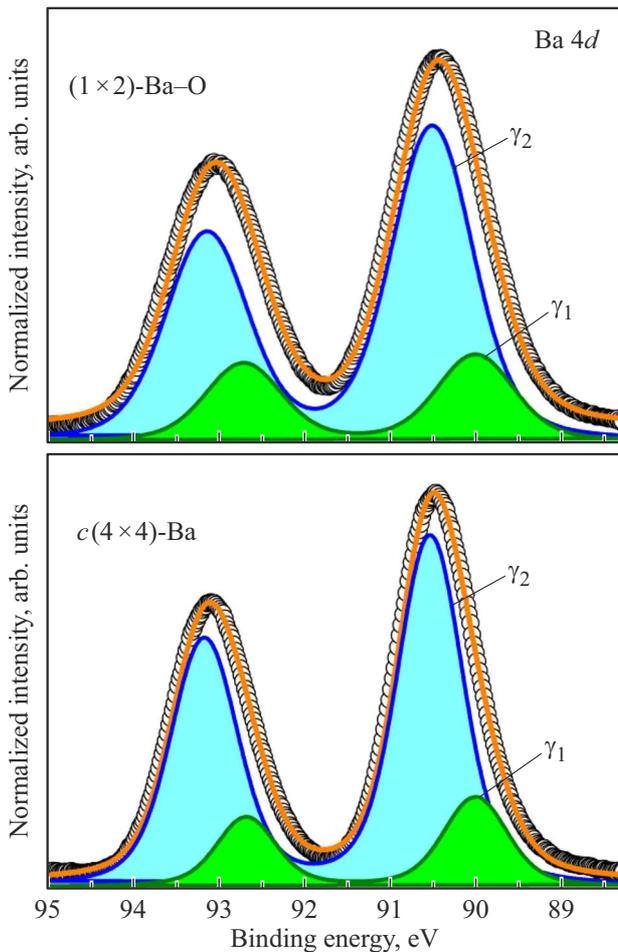


Рис. 6. $4d$ -спектры Ba до и после адсорбции кислорода на поверхности $c(4 \times 4)$. Кружками показаны экспериментальные данные, сплошными линиями — результаты разложения спектров на отдельные компоненты.

что соответствует более высокой чувствительности к поверхности. На горизонтальной оси приведена шкала относительных значений энергии связи, которые отсчитываются относительно $3d_{5/2}$ -подуровня Ge в объеме образца (0 eV). Экспериментальные данные отмечены круглыми символами. Количественный анализ этих спектров показал, что они состоят из объемной (В) и трех поверхностных компонент (χ_1 , χ_2 и χ_3). При использовании двух поверхностных компонент воспроизвести некоторые участки спектров было невозможно. Добавление же четвертой поверхностной компоненты в разложение не дало какого-либо заметного улучшения качества подгонки. Энергии связи χ_1 и χ_2 смещены относительно эмиссии из объема в сторону меньших значений на величину 0.62 и 0.29 eV соответственно. Энергия связи χ_3 смещена в противоположную (к большим значениям энергии) сторону. Ее сдвиг составляет 0.10 eV. Другие параметры разложения даны в табл. 1.

Результаты спектроскопии $3d$ -уровня Ge дают возможность сделать ряд выводов об атомном строении рекон-

Таблица 1. Параметры разложения $3d$ -спектров Ge реконструкции $c(4 \times 4)$. (Интенсивности компонент χ_1 , χ_2 и χ_3 нормированы на интенсивность компоненты В и представлены без скобок для случая $\theta_e = 0^\circ$ и в скобках для случая $\theta_e = 60^\circ$. Лоренцевская ширина $\omega_L = 0.15$ eV, спин-орбитальное расщепление 0.590 ± 0.02 eV и отношение интенсивностей $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ -подуровней, равное 0.67 ± 0.04 , использовались для всех компонент)

	В	χ_1	χ_2	χ_3
Поверхностный сдвиг (eV)	—	−0.62	−0.29	0.10
Относительная интенсивность	1	0.28 (0.31)	0.47 (0.91)	0.59 (0.63)
Гауссова ширина ω_L (eV)	0.32	0.41	0.39	0.50

Таблица 2. Параметры разложения $3d$ -спектров Ge, полученных после адсорбции кислорода на поверхности $c(4 \times 4)$. (Интенсивности компонент ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 и ξ_4 нормированы на интенсивность компоненты В и представлены без скобок для случая $\theta_e = 0^\circ$ и в скобках для случая $\theta_e = 60^\circ$. Лоренцевская ширина, спин-орбитальное расщепление и отношение интенсивностей $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ -подуровней аналогичны значениям, указанным в табл. 1)

	В	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4
Поверхностный сдвиг (eV)	—	−0.55	−0.22	0.23	1.05
Относительная интенсивность	1	0.14 (0.36)	0.30 (0.71)	0.60 (0.58)	0.25 (0.62)
Гауссова ширина ω_L (eV)	0.32	0.48	0.34	0.41	0.96

струкции $c(4 \times 4)$. Прежде всего, необходимо отметить, что в ней полностью отсутствуют наклонные димеры, характерные для чистой поверхности Ge(100). Таким димерам не могут быть поставлены в соответствие никакие из компонент, приведенных на рис. 7 и в табл. 1. Также обращает на себя внимание, что интенсивность χ_2 при переходе от $\theta_e = 0^\circ$ к $\theta_e = 60^\circ$ увеличивается примерно в два раза. Это свидетельствует о том, что атомы Ge, которые обуславливают эту компоненту, располагаются в верхнем слое подложки. Интенсивность χ_1 слабо зависит от угла θ_e , а ее поверхностный сдвиг имеет очень заметную величину (−0.62 eV). Последнее предполагает, что соответствующие этой компоненте атомы в значительной степени окружены атомами Ba. Следовательно, ей также можно приписать атомы, расположенные в верхнем слое Ge. Наконец, компонента χ_3 имеет небольшой сдвиг по энергии (0.10 eV) и практически не зависит от θ_e . Скорее всего, она связана с атомами, которые находятся во втором и/или третьем слое подложки. Гауссова ширина этой компоненты на 20–25% больше, чем компонент χ_1 и χ_2 (табл. 1). Это означает, что вклад в χ_3 могут давать атомы Ge нескольких типов со слабо различающимися энергиями связи $3d$ -уровня.

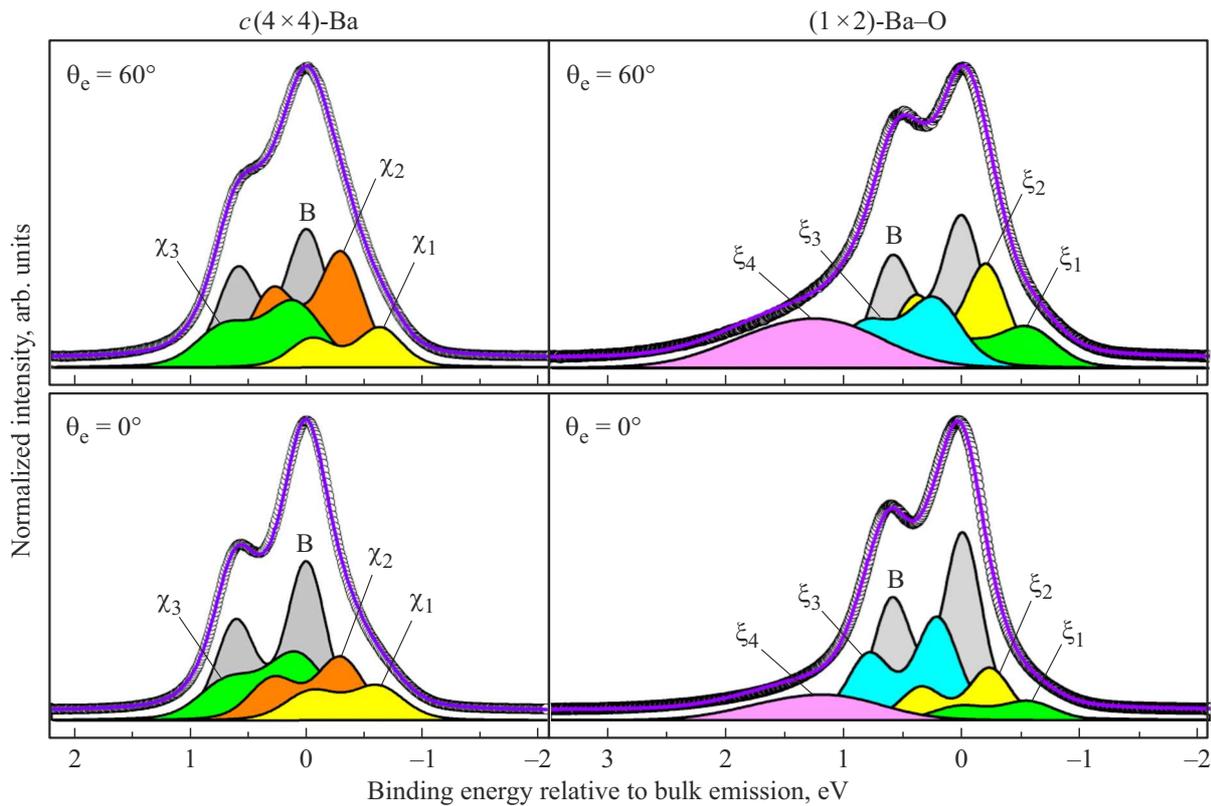


Рис. 7. Нормированные $3d$ -спектры Ge до (слева) и после (справа) адсорбции кислорода на поверхности $c(4 \times 4)$. Открытыми символами обозначены результаты эксперимента. Сплошными линиями показаны результаты разложения спектров.

В правой части рис. 7 показаны спектры Ge $3d$, полученные после адсорбции кислорода в аналогичных экспериментальных условиях. Четко видно, что присутствие кислорода на поверхности вызывает изменения формы этих спектров. В частности, в области энергий 1 eV и выше на них появляется выраженный „хвост“. Согласно проведенному анализу, эти спектры включают в себя пять компонент: объемную (B) и четыре поверхностных (ξ_1, ξ_2, ξ_3 и ξ_4). Их параметры приведены в табл. 2. Компоненты ξ_1, ξ_2 и ξ_3 имеют энергетические сдвиги, которые близки к аналогичным сдвигам для χ_1, χ_2 и χ_3 в табл. 1. В то же время для ξ_4 подобный аналог отсутствует. Эта компонента смещена на шкале энергий в сторону больших энергий связи на 1.05 eV. Такой сдвиг означает, что она обусловлена атомами Ge, которые образуют связь с атомами O. Основываясь на результатах работ [24–26], можно сделать вывод, что степень окисления таких атомов Ge равна 1+. Гауссова ширина на ξ_4 равна 0.96 eV. Она в два раза и более превосходит аналогичные значения для ξ_1, ξ_2 и ξ_3 (0.34–0.48 eV). Следовательно, в структуре (1×2) , стабилизированной кислородом, может существовать несколько различных конфигураций связи атомов Ge^{1+} с кислородом.

3.3.3. Валентная зона. На рис. 8 показаны валентные спектры чистой поверхности $Ge(100)$, реконструкции $c(4 \times 4)$, индуцированной на ней атомами Ba, и реконструкции (1×2) , стабилизированной кислородом,

полученные при энергии фотонов $h\nu = 17$ eV. Для регистрации этих спектров использовался нормальный угол эмиссии, т.е. они содержат в себе информацию об электронной структуре поверхностей в окрестности точки Γ зон Бриллюэна. Самой заметной особенностью спектра чистой поверхности является выраженный максимум, отмеченный звездочкой. Энергия этого максимума равна 0.81 eV. Он обусловлен поверхностными состояниями, которые возникают из-за оборванных связей на нижних атомах Ge_{\downarrow} наклонных димеров [27,28]. Интерпретация других особенностей спектра не столь однозначна, так как вклад в них могут вносить как поверхностные резонансы, так и объемные переходы, и поэтому в данной работе она проводится не будет. Отметим лишь, что анализ формы спектра вблизи уровня Ферми (энергия связи 0 eV) позволяет определить положение края валентной зоны (VBM, valence band maximum). Оно отмечено на рисунке стрелкой и составляет 0.07–0.10 eV ниже уровня Ферми. Эта величина хорошо согласуется с результатами [29,30]. VBM поверхности $Ge(100)$ обусловлен состояниями, которые связаны с объемом кристалла.

Наиболее важным изменением в спектрах при формировании реконструкций $c(4 \times 4)$ и (1×2) является исчезновение особенности, отмеченной звездочкой. Это означает, что на поверхности германия больше нет наклонных димеров Ge. Данный вывод полностью согла-

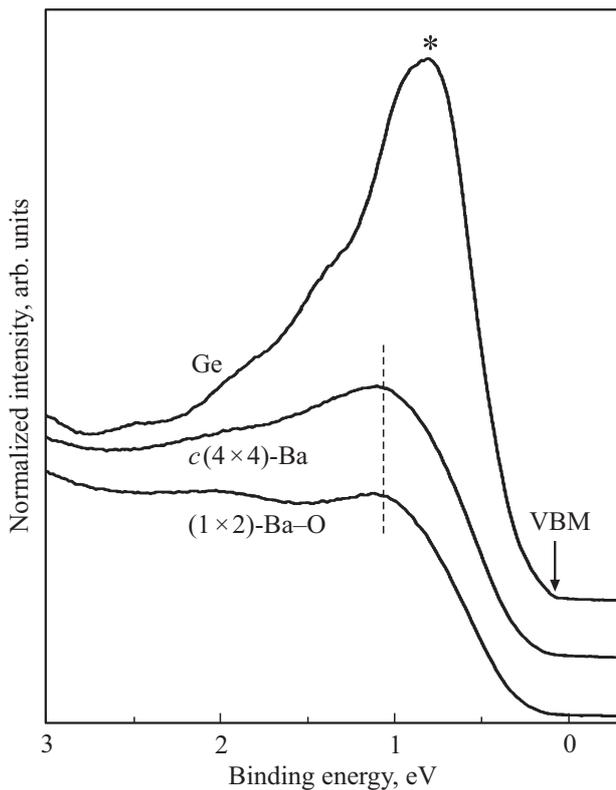


Рис. 8. Валентные спектры для чистой поверхности подложки, реконструкции $c(4 \times 4)$, индуцированной атомами Ba, и реконструкции (1×2) , стабилизированной кислородом. Энергии фотонов $h\nu = 17$ eV. Угол эмиссии $\theta_e = 0^\circ$. Звездочкой отмечена особенность, обусловленная наклонными димерами на чистой поверхности. Стрелкой показан край валентной зоны (VBM).

судется с результатами фотоэлектронной спектроскопии $3d$ -уровня Ge (подраздел 3.3.2). В то же время VBM практически не смещается, что является подтверждением объемного происхождения обуславливающих его состояний.

4. Обсуждение

Ниже рассмотрены атомные структуры для поверхности $c(4 \times 4)$, индуцированной атомами Ba, и (1×2) , индуцированной атомами Ba и O. Согласно экспериментальным результатам (разд. 3), модель $c(4 \times 4)$ должна удовлетворять следующим условиям:

- покрытие бария равно 0.70 ± 0.12 ML;
- атомы Ba занимают адсорбционные положения двух типов;
- соотношение атомов Ba в этих положениях равно 1:4;
- верхний атомный слой Ge включает два неэквивалентных типа атомов, соотношение которых равно 1:3;
- реконструкция $c(4 \times 4)$ локализуется на 1.95 \AA выше реконструкции (1×2) , которая также индуцирована барием.

Создание модели $c(4 \times 4)$ целесообразно начать с размещения $1/2$ ML атомов Ba на поверхности Ge(100) и рассмотрения структуры Ba/Ge(100)(1×2). Поскольку СТМ-изображения поверхностей Ba/Ge(100)(1×2) и Sr/Si(100)(1×2) очень похожи (см. разд. 3.2), модель, предложенная для Sr/Si(100)(1×2) [22], может быть использована и для случая бария (рис. 9, а). Она образована рядами симметричных димеров Ge. В канавках между этими рядами располагаются цепочки атомов Ba, занимающих адсорбционные места мостикового типа (*valley bridge*). В такой атомной конфигурации возникает обменное ковалентное взаимодействие между электроположительными атомами адсорбата и электроотрицательными атомами верхнего слоя подложки, в результате которого оборванные связи атомов полупроводника (на каждый атом приходится одна такая связь) полностью насыщаются с электронами из атомов металла (два электрона на каждый атом). Используя правило подсчета электронов, легко определить, что на элементарную ячейку (1×2) (выделена на рис. 9, а пунктирными линиями серого цвета) приходится четное количество валентных электронов атомов подложки и адсорбата, и, следовательно, поверхность, изображенная на этом рисунке, должна иметь неметаллический характер. Важно отметить также, что на один поверхностный димер в этой структуре приходится два электрона из адсорбированного слоя. Согласно правилу симметризации димеров [31], в данном случае наклонные димеры должны трансформироваться в симметричные.

Модель (1×2) на рис. 9, а является отправной точкой для построения атомной структуры $c(4 \times 4)$. Логично предположить, что эта структура (рис. 9, б) образуется посредством добавки 0.125 ML атомов бария (обозначены Ba(I)) в модель (1×2) с покрытием 0.5 ML атомов Ba(II). Атомы Ba(I) занимают адсорбционные центры типа „мостик“ в рядах димеров (*dimer bridge*), а их расположение задает геометрию элементарной ячейки $c(4 \times 4)$. Таким образом, в структуре, предложенной на рис. 9, б, атомы Ba(I) и Ba(II) локализируются на разной высоте, и их количественное соотношение равно 1:4, что согласуется с экспериментальными результатами.

Структура, показанная на рис. 9, б, также помогает объяснить наличие двух типов атомов Ge в первом слое. Атомы Ge(I) могут быть связаны как с атомами Ba(I), так и Ba(II). В отличие от них, атомы Ge(II) могут быть связаны только с Ba(II). Можно ожидать, что перенос заряда из слоя адсорбата в атомы Ge(I) сильнее, чем в атомы Ge(II). Поэтому логично предположить, что компонента χ_1 на рис. 7 обусловлена атомами Ge(I), а компонента χ_2 — атомами Ge(II). Соотношение этих атомов в структуре на рис. 9, б составляет 1:3, что подтверждается экспериментом (разд. 3.3.2).

Наконец, возникает вопрос, как кислород взаимодействует с поверхностью $c(4 \times 4)$ при фазовом переходе $c(4 \times 4) \rightarrow (1 \times 2)$. Поскольку спектры Ba $4d$ практически не трансформируются после окисления, можно ожидать, что связи Ba—O не образуются вовсе и что

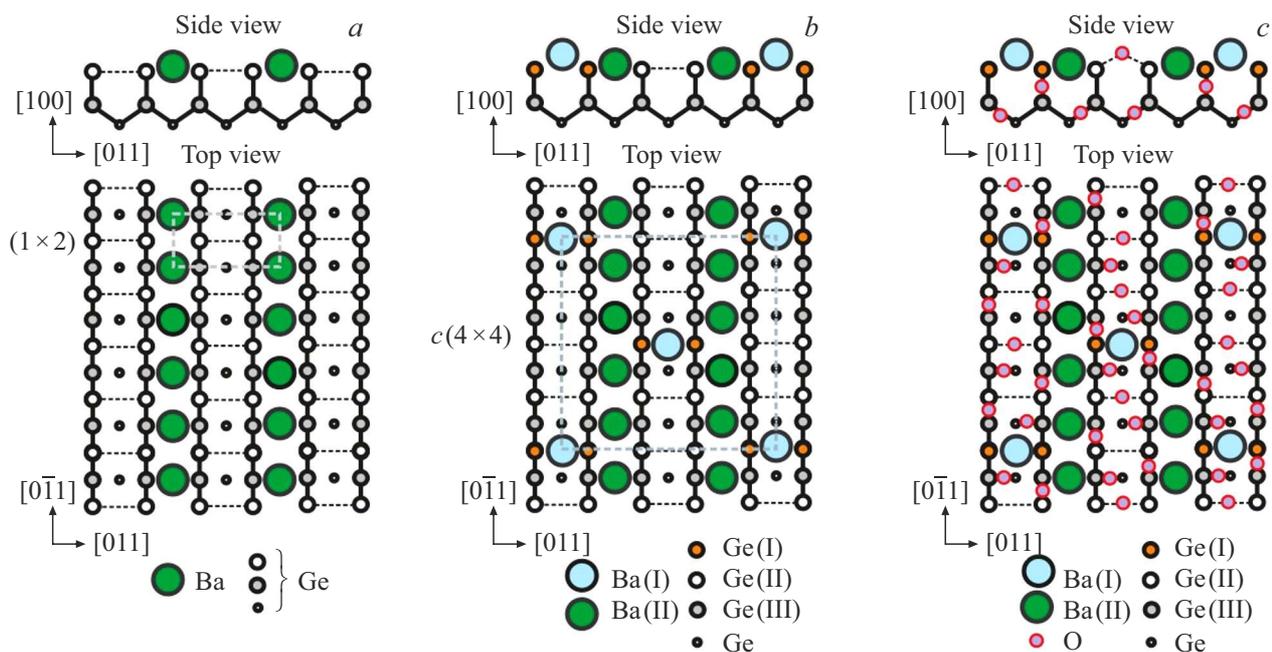


Рис. 9. Атомные модели для поверхностей $Ba/Ge(100)$ и $O-Ba-Ge(100)$. *a* — реконструкция $Ba/Ge(100)(1 \times 2)$. Покрытие адсорбата равно 0.5 ML. *b* — реконструкция $Ba/Ge(100)c(4 \times 4)$. Покрытие адсорбата составляет 0.625 ML. *c* — реконструкция $O-Ba-Ge(100)c(1 \times 2)$. Покрытие бария равно 0.625 ML. Пунктирными линиями выделены элементарные ячейки.

кислород связан только с атомами Ge. Последнее подтверждается наличием компоненты χ_4 в спектрах Ge 3d на рис. 7. Принимая во внимание степень окисления (1+) атомов Ge на поверхности (1×2) (см. разд. 3.3.2), а также длину и угол связи Ge–O–Ge (1.78 Å и 131° соответственно [32]), можно высказать предположения о возможных местах для атомов кислорода, внедренных в реконструкцию $c(4 \times 4)$. Они показаны на рис. 9, *c*. Образование связей Ge–O вдоль рядов димеров германия может привести к потере периодичности $\times 4$ на окисленной поверхности. В то же время периодичность $\times 2$ может сохраняться. Она обусловлена расположением рядов атомов Ba(II). При прогреве образца до 650°C происходит разрыв образовавшихся связей Ge–O, кислород десорбируется в вакуум, а структура $c(4 \times 4)$ восстанавливается.

5. Заключение

С помощью методов ДМЭ, СТМ и фотоэлектронной спектроскопии исследован обратимый фазовый переход $c(4 \times 4) \leftrightarrow (1 \times 2)$ на поверхности $Ba/Ge(100)$, происходящий при адсорбции и десорбции кислорода. Установлено, что реконструкция $c(4 \times 4)$, индуцированная атомами бария, имеет адсорбционное покрытие 0.70 ± 0.12 ML. При взаимодействии с кислородом она переходит в структуру (1×2) , стабилизированную атомами O. Далее при прогреве до 650°C кислород десорбируется с поверхности, в результате чего реконструкция $c(4 \times 4)$ может быть полностью восстановле-

на. Подробно исследованы структурные свойства обеих адсорбционных фаз, и предложены модели, позволяющие непротиворечиво объяснить их атомное строение. В частности, показано, что в структуре $c(4 \times 4)$ атомы Ba занимают адсорбционные центры двух видов. После адсорбции кислорода тип адсорбционных мест для этих атомов остается практически неизменным. В то же время атомы Ge образуют связи с кислородом, степень окисления которых равна 1+. Прочность таких связей относительно высока, так как их разрыв происходит только при 650°C. Она существенно выше прочности связей Ge–O, формирующихся при окислении чистой поверхности Ge(100).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.M. Wallace, P.C. McIntyre, J. Kim, Y. Nishi. MRS Bull. **34**, 7, 493 (2009).
- [2] Y. Kamata. Mater. Today **11**, 1, 30 (2008).
- [3] P. Vines, K. Kuzmenko, J. Kirdoda, D.C.S. Dumas, M.M. Mirza, R.W. Millar, D.J. Paul, G.S. Buller. Nature Commun. **10**, 1086-9 (2019).
- [4] K. Kato, N. Taoka, M. Sakashita, O. Nakatsuka, S. Zaima. Appl. Phys. Lett. **107**, 102102 (2015).
- [5] M. Kuzmin, P. Laukkanen, M.P.J. Punkkinen, M. Yasir, M. Tuominen, J. Dahl, J.J.K. Lång, J. Mäkelä, K. Kokko. Phys. Rev. B **90**, 235405 (2014).

- [6] M. Kuzmin, P. Laukkanen, M. Yasir, J. Mäkelä, M. Tuominen, J. Dahl, M.P.J. Punkkinen, K. Kokko, H.-P. Hedman, J. Moon, R. Punkkinen, V. Polojärvi, V.-M. Korpijärvi, M. Guina. *Phys. Rev. B* **92**, 165311 (2015).
- [7] C.J. Först, C.R. Ashman, K. Schwarz, P.E. Blöchl. *Nature* **427**, 53 (2004).
- [8] J.W. Reiner, K.F. Garrity, F.J. Walker, S. Ismail-Beigi, C.H. Ahn. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 105503 (2008).
- [9] B.R. Lukanov, J.W. Reiner, F.J. Walker, C.H. Ahn, E.I. Altman. *Phys. Rev. B* **84**, 075330 (2011).
- [10] W. Koczorowski, A. Puchalska, T. Grzela, L. Jurczyszyn, S.R. Schofield, R. Czajka, N.J. Curson, M.W. Radny. *Phys. Rev. B* **93**, 195304 (2016).
- [11] W. Koczorowska, T. Grzela, A. Puchalska, M.W. Radny, L. Jurczyszyn, S.R. Schofield, R. Czajka, N.J. Curson. *Appl. Surf. Sci.* **435**, 438 (2018).
- [12] A. Puchalska, L. Jurczyszyn, W. Koczorowski, R. Czajka, M.W. Radny. *Appl. Surf. Sci.* **481**, 1474 (2019).
- [13] A. Proctor, P.M.A. Sherwood. *Anal. Chem.* **54**, 13 (1982).
- [14] I. Horca, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Cochero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
- [15] T. Okuda, K.-S. An, A. Harasawa, T. Kinoshita. *Phys. Rev. B* **71**, 085317 (2005).
- [16] W.C. Fan, A. Ignatiev. *Surf. Sci.* **253**, 297 (1991).
- [17] D. Vlachos, M. Kamaratos, C. Papageorgopoulos. *Solid State Commun.* **90**, 3, 175 (1994).
- [18] J.A. Kubby, J.E. Griffith, R.S. Becker, J.S. Vickers. *Phys. Rev. B* **36**, 6079 (1987).
- [19] O. Gurlu, H.J.W. Zandvliet, B. Poelsema. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 066101 (2004).
- [20] M.W. Radny, G.A. Shah, S.R. Schofield, P.V. Smith, N.J. Curson. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 246807 (2008).
- [21] B. Yan, C. Yam, A. Luisa da Rosa, T. Frauenheim. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 189701 (2009).
- [22] M. Kuzmin, P. Laukkanen, M.P.J. Punkkinen, J. Mäkelä, M. Yasir, J. Dahl, M. Tuominen, K. Kokko. *Surf. Sci.* **646**, 140 (2016).
- [23] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ЖТФ* **90**, 8, 1359 (2020).
- [24] D. Schmeisser, R.D. Schnell, A. Bogen, F.J. Himpsel, G. Landgren, J.F. Morar. *Surf. Sci.* **172**, 2, 455 (1986).
- [25] K. Prabhakaran, T. Ogino. *Surf. Sci.* **325**, 1, 263 (1995).
- [26] K.-I. Seo, P.C. McIntyre, S. Sun, D.-I. Lee, P. Pianetta, K.C. Saraswat. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 042902 (2005).
- [27] E. Landemark, R.I.G. Uhrberg. *Surf. Sci. Lett.* **236**, L359 (1990).
- [28] E. Landemark, C.J. Karlsson, L.S.O. Johansson, R.I.G. Uhrberg. *Phys. Rev. B* **49**, 16523 (1994).
- [29] H. Seo, R.C. Hatch, P. Ponath, M. Choi, A.B. Posadas, A.A. Demkov. *Phys. Rev. B* **89**, 115318 (2014).
- [30] M. Kuzmin, P. Laukkanen, J. Mäkelä, M. Tuominen, M. Yasir, J. Dahl, M.P.J. Punkkinen, K. Kokko. *Phys. Rev. B* **94**, 035421 (2016).
- [31] M. Kuzmin, M.P.J. Punkkinen, P. Laukkanen, R.E. Perälä, V. Tuominen, J.J.K. Lång, M. Ahola-Tuomi, J. Dahl, T. Balasubramanian, B. Johansson, L. Vitos, I.J. Väyrynen. *Phys. Rev. B* **82**, 113302 (2010).
- [32] P. Broqvist, J. Felix Binder, A. Pasquarello. *Microelectron. Eng.* **86**, 1589 (2009).

Редактор Д.В. Жуманов