

УДК 538.911, 538.971

А.А. ВЕДЕНЕЕВ, К.Н. ЕЛЬЦОВ

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СЛОЕ АТОМОВ ЙОДА,  
АДСОРБИРОВАННЫХ  
НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs(001)-4×2/c(8×2)**

**Ключевые слова:** управление атомными реконструкциями GaAs(001), сканирующая туннельная микроскопия, структурные фазовые переходы, молекулярный йод

**Keywords:** control by atomic reconstructions on GaAs(001), scanning tunneling microscopy, structural phase transitions, molecular iodine

**1. Введение**

Полупроводники АПВ, в частности арсенид галлия, являются основными материалами оптической и высокочастотной электроники. В настоящее время прикладываются серьезные усилия для создания прецизионных методов управления атомной структурой, оптическими и транспортными свойствами поверхности, поскольку именно поверхность и/или границы раздела во многом определяют свойства приборных структур. Именно сейчас происходит развитие спиновой электроники, одна из ветвей которой предполагает использование материалов АПВ, обладающих сильным спин-орбитальным взаимодействием и связанной с ним специфической зонной структурой, что позволяет создавать спин-поляризованные электроны и обеспечивать их транспорт [1].

Серьезным прорывом в развитии приборного обеспечения современных исследований является реализация возможности атомного пространственного разрешения для изучения магнитных явлений (спинового состояния) на поверхности. Наиболее перспективным методом является спин-поляризованная сканирующая туннельная микроскопия (СПСТМ) [2]. В настоящее время СПСТМ с магнитными иглами уже создана [2] и используется в ряде научных групп, хотя до сих пор не реализована более универсальная идея СПСТМ с оптически-возбуждаемыми зондами из материала АПВ [3]. Исследования в данном направлении активно проводились в 1990 гг., но они не увенчались успехом, по-видимому, по причине быстрой потери спиновой ориентации в фотоэлектронах, поляризованных циркулярно-поляризованным светом, на по-

верхности полупроводникового зонда. Именно в этой связи возникли задачи изучения поведения поляризованных электронов на поверхности указанных полупроводников, поскольку есть предположения, что спиновая релаксация на поверхности может проходить существенно быстрее, чем в объеме материала [4]. Первым этапом реализации данной, весьма сложной задачи является расшифровка имеющихся атомных структур реконструированной поверхности полупроводников АПВ и поиск процедур управления структурой и физическими свойствами поверхности.

В данной статье представлены результаты исследования процессов структурирования поверхности GaAs(001)-4×2/c(8×2) при адсорбции молекулярного йода и предложены процедуры целенаправленного управления атомной реконструкцией на грани (001) арсенида галлия. Имея возможность управлять реконструкцией поверхности GaAs в условиях сверхвысокого вакуума и, тем самым, получая объект исследования с хорошо охарактеризованной атомной структурой, можно ставить задачи изучения оптических и транспортных свойств поверхности и разработки соответствующих устройств спиновой, оптической и высокочастотной электроники сверхмалых размеров.

Найденный нами путь формирования атомной структуры поверхности GaAs(001) путем воздействия молекулярного йода в цикле адсорбция/десорбция является обратным по отношению к методу молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и заключается в селективном удалении необходимого количества атомов галлия в виде GaI. При этом на поверхности контролируемым образом может быть изменено соотношение атомов Ga и As, что при достаточной поверхностной диффузии однозначным образом приводит к изменению структуры поверхности. Как преимущество данного подхода следует отметить, что все процессы происходят в диапазоне температур 300–600 К, что существенно ниже температур подложки, характерных для проведения процессов МЛЭ, ~900 К.

Основой такого подхода к управлению атомной структурой поверхности GaAs(001) послужили исследования воздействия молекулярных галогенов на GaAs, проведенные в сверхвысоком вакууме [5, 6], которые показали, что йод является перспективным реагентом для формирования поверхности GaAs(001), обогащенной мышьяком, из исходной реконструкции 4×2/c(8×2), обогащенной галлием. Именно указанные работы стимулировали проведение исследований, результаты которых представлены ниже. В качестве исходной реконструкции поверхности GaAs(001) была выбрана реконструкция 4×2/c(8×2), являющаяся наиболее обогащенной галлием и позволяющая проводить подготовку поверхности в сверхвысоком вакууме стандартным образом путем ионного травления и последующего отжига [7]. Для опытов использовались образцы размером 5×5×0.5 мм<sup>3</sup>, выкальываемые из пластины GaAs(001) *n*-типа (Si, 7·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>, 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 ( $T \approx 590^\circ\text{C}$ ) на поверхности оставалось небольшое количество углерода, регистрируемое в оже-спектре. Полная очистка поверхности достигалась ионным травлением Ag<sup>+</sup> (400 эВ), восстановление кристаллической структуры — от-

жигом при  $T \approx 550^\circ\text{C}$ . В результате такой подготовки образца картины дифракции медленных электронов (ДМЭ) демонстрировали структуру  $c(8 \times 2)$  высокого качества, а СТМ-изображения представляли собой атомные террасы размерами 1000–2000 Å. Молекулярный йод напускался из капилляра на расстоянии 22 мм от образца в аналитической камере, содержащей оже- и масс-спектрометры. Давление молекулярного йода в пучке вблизи поверхности составляло около  $10^{-8}$  Торр.

## 2. Основные закономерности взаимодействия молекулярного йода с поверхностью GaAs(001)- $4 \times 2/c(8 \times 2)$

### 2.1. Адсорбция йода

Зависимости интенсивности основных оже-пиков поверхности от экспозиции йода, показанные на рис. 1, подтверждают выводы работы [5]. Видно, что в результате адсорбции молекулярного йода в течение 500 с при давлении  $10^{-9}$  Торр наступает насыщение интенсивности оже-линии йода I  $M_{5}N_{4,5}N_{4,5}$  (512 эВ) и стабилизация интенсивности оже-пиков подложки Ga  $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$  (55 эВ) и As  $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ . На начальной стадии адсорбции интенсивность пика йода возрастает линейно, что соответствует постоянному коэффициенту прилипания при низкой степени покрытия йодом. При приближении к насыщению наклон адсорбционных кривых уменьшается, т.е. коэффициент прилипания йода падает и достигает нуля при насыщении. При дальнейшем напуске йода заметной адсорбции не наблюдается. Полученное насыщение логично объяснить формированием монослоя йода.

Отсутствие фона и наличие ярких и четких пятен  $1 \times 1$  в картинах ДМЭ даже при больших экспозициях йода подтверждают отсутствие роста йодидов и/или заметного спонтанного травления. Это означает, что насыщенный монослой йода является максимально достижимым покрытием йода при комнатной температуре. В дальнейшем для обозначения исследуемой йодированной поверхности вместо экспозиции будем использовать степень покрытия йодом  $\theta$ , определяемую по интенсивности оже-пика йода I  $M_{5}N_{4,5}N_{4,5}$ , приведенному к интенсивности пика Ga  $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$  чистой поверхности.  $\theta = 1$  МС (монослой) соответствует указанному пику при насыщении поверхности йодом.

В процессе адсорбции молекулярного йода на поверхности GaAs(001)- $4 \times 2$  происходит изменение картин ДМЭ. Картины дифракции, снятые при разной степени покрытия показаны на рис. 2.

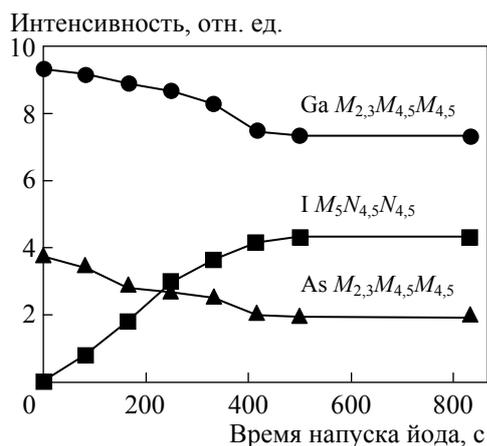
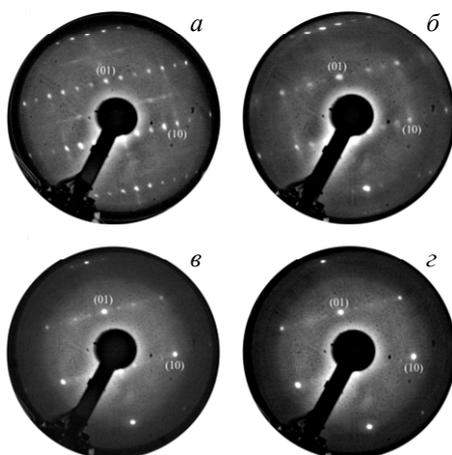
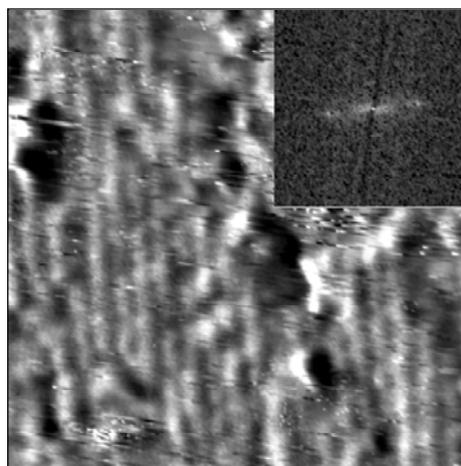


Рис. 1. Зависимости (адсорбционные кривые) интенсивности оже-пиков Ga, As и I от времени напуска йода при температуре подложки 300 К



**Рис. 2.** Изменение картин ДМЭ в процессе адсорбции молекулярного йода на поверхность GaAs(001)-4×2 ( $E_0 = 60$  эВ): (а)  $\theta = 0$ , (б) 0.6, (в) 0.85, (г)  $\theta = 1.0$  МС



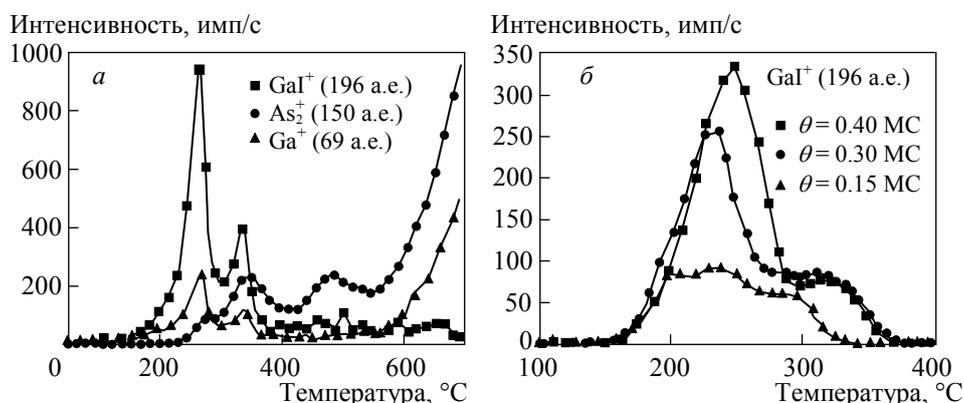
**Рис. 3.** Фрагмент СТМ-изображения поверхности GaAs(001)-4×1-I ( $\theta = 1.0$  МС):  $90 \times 90 \text{ \AA}^2$ ;  $U_s = +3.0$  В,  $I_t = 0.1$  нА. Фурье-образ показан на вставке

На начальной стадии ( $\theta < 0.6$  МС) в ДМЭ-картинах наблюдается ослабление рефлексов  $c(8 \times 2)$ , в то же время рефлексы  $4 \times 1$  остаются практически без изменений. При степени покрытия  $0.60 < \theta < 1.0$  МС основными рефлексами становятся пятна  $1 \times 1$ , а рефлексы  $4 \times 1$  непрерывно ослабевают по мере увеличения количества йода на поверхности, оставаясь практически неразрешимыми при насыщении монослоя. Из приведенного на рис. 3 СТМ-изображения вместе с данными ДМЭ можно сделать заключение, что при разрушении реконструкции  $4 \times 2$  не происходит формирования новой упорядоченной структуры в слое йода, а наблюдаемые в картинах ДМЭ интенсивные рефлексы  $1 \times 1$ , по-видимому, обусловлены дифракцией от 2-го и 3-го атомных слоев подложки. Присутствие даже слабоинтенсивной структуры  $4 \times 1$  может означать, что исходная атомная структура ( $\zeta$ -модель [8], рис. 5) остается достаточно неискаженной, потеряв лишь периодичность в направлении  $[110]$ , по-видимому, за счет разрушения димеров Ga–Ga.

## 2.2. Десорбция продуктов реакции $I_2 + \text{GaAs}(001)\text{-}4 \times 2 / c(8 \times 2)$

Для получения данных об адсорбционных состояниях и возможных химических соединениях, формирующихся на поверхности GaAs(001)-4×2 в результате адсорбции йода, были изучены спектры термодесорбции йодированной поверхности GaAs(001). Запись спектров проводилась для ионных фрагментов  $\text{Ga}^+$  (69, 71 а.е.),  $\text{As}^+$  (75 а.е.),  $\text{As}_2^+$  (150 а.е.),  $\text{GaI}^+$  (196, 198 а.е.) и  $\text{I}^+$  (127 а.е.),  $\text{AsI}^+$  (202 а.е.),  $\text{AsI}_2^{++}$  (164.5 а.е.). Основные результаты приведены на рис. 4.

Отметим сразу, что никаких соединений мышьяка с йодом при термодесорбции (ТД) обнаружено не было. В спектре термической десорбции с поверхности, насыщенной йодом (рис. 4а), наблюдается двоянный пик в диапа-



**Рис. 4.** (а) Спектр ТД с поверхности GaAs(001)-(4×1)-I, насыщенной йодом ( $\theta = 1.0$  МС), (б) пики GaI<sup>+</sup> (196 а.е.) спектре ТД для  $\theta = 0.15, 0.30$  и  $0.40$  МС. Скорость нагрева 1 град/с

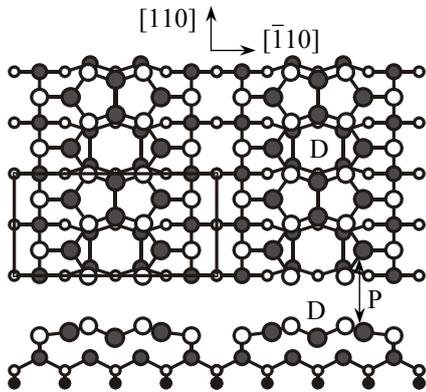
зоне температур 150–370°C для фрагментов Ga<sup>+</sup>, GaI<sup>+</sup> и I<sup>+</sup>, ряд пиков мышьяка (250–550°C, As<sup>+</sup> и As<sub>2</sub><sup>+</sup>) и кривые нулевого порядка (сублимация атомов подложки) выше 550°C для Ga<sup>+</sup>, As<sup>+</sup> и As<sub>2</sub><sup>+</sup>. Поскольку форма ТД-спектра для фрагмента GaI<sup>+</sup> хорошо совпадает с формой спектра для Ga<sup>+</sup>, был сделан вывод, что при 150–370°C галлий десорбируется только в виде соединения GaI. При указанных температурах десорбция отдельных атомов или кластеров галлия не наблюдалась.

Принимая во внимание особенности фотоэлектронного спектра монослоя йода [5], в которых наблюдается расщепление линии I<sub>4d</sub> на два фрагмента, можно считать, что наличие двух пиков в спектре ТД соответствует двум реальным адсорбционным состояниям йода, связанным только с атомами галлия, а не латеральному взаимодействию в адсорбированном слое йода. Пики мышьяка, наблюдаемые в диапазоне температур 250–550°C в ТД-спектре, по-видимому, являются десорбцией кластеров As<sub>2</sub> и/или As<sub>4</sub>, поскольку существует всего два типа устойчивых кластеров мышьяка. При степени покрытия йодом менее 0.7 МС пики кластеров мышьяка не наблюдались, и в ТД-спектре присутствовали только пики ионных фрагментов GaI (рис. 4б)

Изменения кристаллической структуры поверхности в результате термической десорбции продуктов реакции были изучены методом ДМЭ. Следует отметить, что в результате термического удаления атомов галлия в виде GaI и одновременном достижении температур 300–350°C происходит формирование новых атомных структур. При  $\theta < 0.6$  МС формируется структура  $n \times 6$ , при  $0.6 < \theta < 0.7$  МС формируются сложные структуры с периодичностью  $2 \times 4$  и при  $0.7 < \theta < 1.0$  МС — реконструкция  $2 \times 4$ , обогащенная мышьяком.

### 3. Атомная структура исходной поверхности GaAs(001)-4×2/c(8×2)

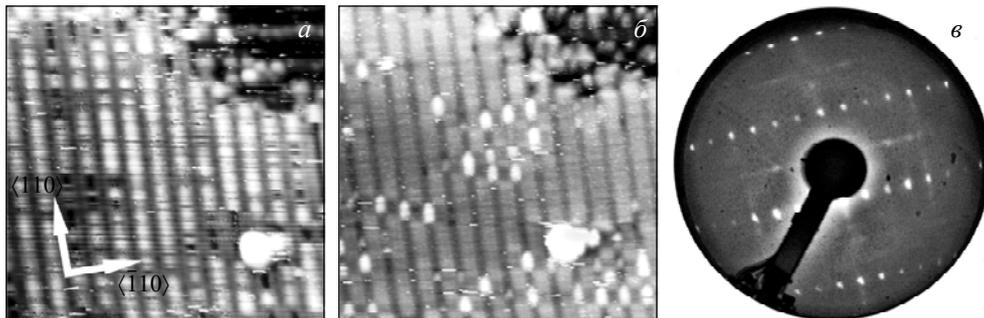
В работе [8] для GaAs(001)-4×2/c(8×2) была предложена и теоретически обоснована  $\zeta$ -модель атомной структуры (рис. 5). В этой же работе авторы



**Рис. 5.** Схема  $\zeta$ -модели атомной структуры, описывающая поверхность GaAs(001)- $c(8 \times 2)$  [8]. Показаны две ячейки ( $4 \times 2$ ). Структура  $c(8 \times 2)$  может быть получена трансляцией ячейки ( $4 \times 2$ ) в направлении  $[\bar{1}10]$  с одновременным сдвигом на  $a_{\text{GaAs}}$  ( $4 \text{ \AA}$ ) вдоль  $[110]$ . Большими заполненными (незаполненными) окружностями отмечены атомы Ga (As) верхнего слоя, малыми заполненными (незаполненными) окружностями — атомы Ga (As) нижних слоев. Показаны атомы галлия в димерах (D) и  $sp^2$ -состояниях (P)

привели расчетные СТМ-изображения как для занятых, так и для свободных электронных состояний на поверхности. Расчетные СТМ-изображения показали ряд характерных черт, наблюдаемых ранее в экспериментах [9–11]. Позже были получены СТМ-изображения высокого качества для свободных состояний [12], которые в деталях совпали с расчетными [8]. Тем не менее полного набора экспериментальных СТМ-данных, предсказываемых  $\zeta$ -моделью, получено не было. Именно поэтому перед проведением экспериментов по адсорбции йода нужно было надежно определить атомную структуру исходной поверхности GaAs(001)- $4 \times 2/c(8 \times 2)$  и выяснить, насколько точно  $\zeta$ -модель описывает данную реконструкцию.

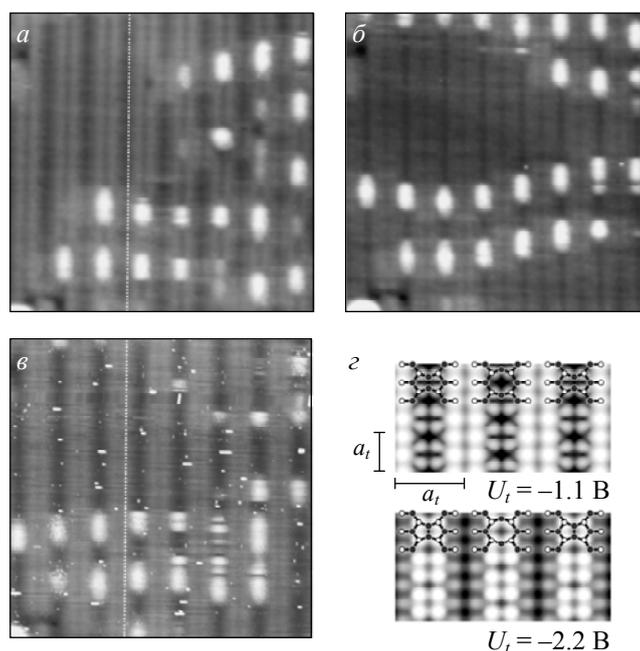
СТМ-изображения свободных и заполненных состояний полученной поверхности представлены на рис. 6а, б (один и тот же фрагмент поверхности). На рис. 6в приведена картина ДМЭ. СТМ-изображение свободных состояний представляет собой линейчатую структуру с периодом реконструкции  $4a$  ( $16 \text{ \AA}$ ) вдоль направления  $[\bar{1}10]$  (рис. 6а) и не зависит от значения туннельного напряжения.



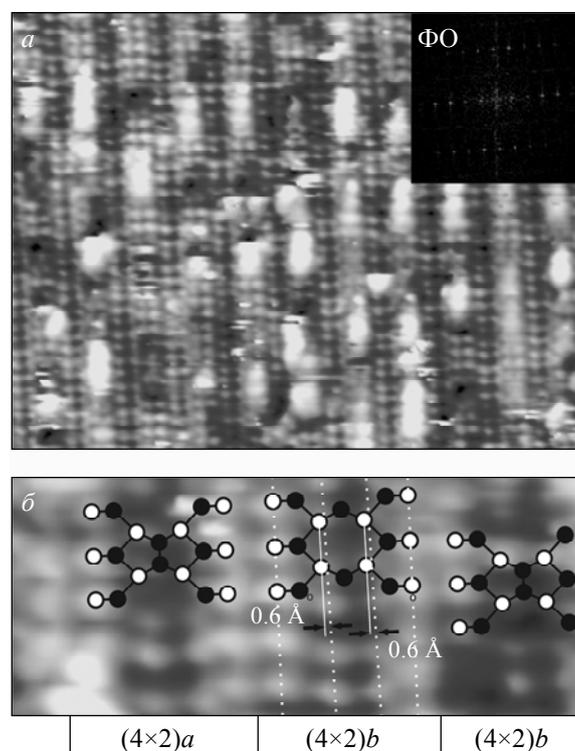
**Рис. 6.** СТМ-изображения одного и того же фрагмента поверхности ( $240 \times 240 \text{ \AA}^2$ ) GaAs(001)- $4 \times 2/c(8 \times 2)$ , полученные в разных полярностях туннельного напряжения: (а)  $U_s = 2.8 \text{ В}$ , (б)  $U_s = -3.5 \text{ В}$ , (в) картина ДМЭ поверхности при энергии электронного пучка  $60 \text{ эВ}$

На изображении заполненных состояний (рис. 6б) также видны чередующиеся светлые и темные полосы. В темных полосах наблюдаются локальные возмущения электронных состояний, так называемые «дúхи» (ghosts). Эти объекты являются характерными особенностями поверхности GaAs(001)-4×2/c(8×2), но их природа до сих пор остается невыясненной [11, 13]. Распределение духов от кадра к кадру при сканировании может изменяться, поэтому в работе [13] их интерпретировали как заряды, локализованные на поверхностных состояниях. СТМ-изображения заполненных состояний существенно зависят от туннельного напряжения. Это хорошо видно на рис. 7, где показаны изображения одного и того же фрагмента поверхности, полученные при различных напряжениях сканирования. Опорными точками на приведенных кадрах являются изображения духов, которые при изменении напряжения в туннельном зазоре не меняются и выглядят как яркие объекты. При напряжении  $U_s = -2.2$  В (рис. 7а) полосы, в которых находятся духи, выглядят светлыми, при  $U_s = -3.5$  В (рис. 7в) — темными, при  $U_s = -2.5$  В (рис. 7б) контраст между полосами оказывается незначительным. Иными словами, наблюдается переключение контраста в занятых состояниях, образованных атомами мышьяка, которые расположены в различных положениях, предсказанных расчетами в рамках  $\zeta$ -модели (рис. 7з) [8].

Качество изображений на рис. 6 и 7 (которые являются достаточно типичными) является недостаточным для того, чтобы сделать вывод о расположе-



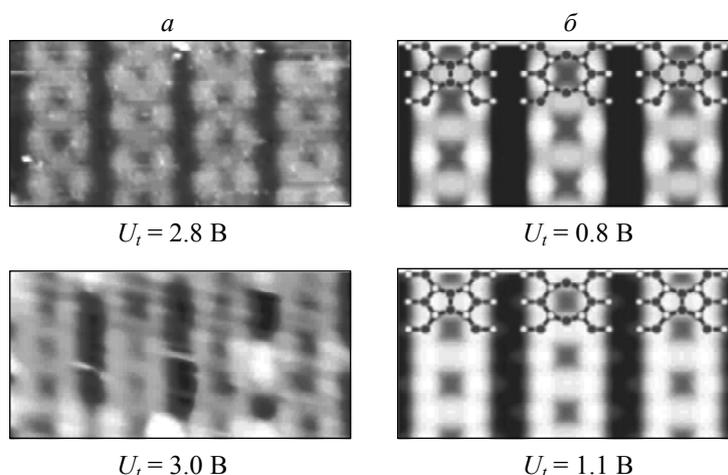
**Рис. 7.** СТМ-изображения заполненных состояний одного и того же фрагмента ( $130 \times 120 \text{ \AA}^2$ ) поверхности GaAs(001)-4×2, полученные при различных туннельных напряжениях, (а) -2.2 В, (б) -2.5 В, (в) -3.5 В; (з) компьютерное моделирование СТМ-изображений поверхности GaAs(001)-4×2 в рамках  $\zeta$ -модели [8]



**Рис. 8.** (а) Атомно-разрешенное СТМ-изображение  $180 \times 140 \text{ \AA}^2$  ( $U_s = -2.8 \text{ В}$ ) поверхности GaAs(001)- $4 \times 2$ , покрытой атомами йода ( $\theta \approx 0.05 \text{ МС}$ ). На вставке показан фурье-образ СТМ-изображения, с высокой степенью точности соответствующий картине дифракции на рис. 6в; (б) фрагмент СТМ-изображения, совмещенный с атомной структурой верхнего слоя в  $\zeta$ -модели. Короткими штрихами показаны границы структур  $(4 \times 2)a$  и  $(4 \times 2)b$ .

нии атомов в структуре  $4 \times 2/c(8 \times 2)$ . Большинство опубликованных СТМ-изображений GaAs(001)- $4 \times 2/c(8 \times 2)$  как для свободных, так и для заполненных состояний с пространственным разрешением, близким к атомному, получены на незначительных участках поверхности, содержащих дефекты или другие неоднородности структуры [9-12]. Поскольку такие химически активные атомы, как галогены, способны сильно перераспределить электронные состояния в локальной области поверхности, мы решили использовать адсорбированные атомы йода в качестве подобных “зарядовых дефектов”.

На рис. 8 и 9 приведены экспериментальные СТМ-изображения заполненных и свободных состояний подложки GaAs(001)- $4 \times 2/c(8 \times 2)$  на начальных этапах адсорбции йода. Степень покрытия не превышала 10% от монослоя ( $\theta < 0.1 \text{ МС}$ ). Адсорбция молекулярного йода на поверхности GaAs(001)- $4 \times 2/c(8 \times 2)$  действительно привела к существенному улучшению качества СТМ-изображений заполненных состояний. На рис. 8а представлено изображение поверхности GaAs(001)- $4 \times 2/c(8 \times 2)$  ( $\theta = 0.05 \text{ МС}$ ) с атомным разрешением. На вставке показан фурье-образ (ФО) данного СТМ-изображения. Следует отме-



**Рис. 9.** (а) фрагменты ( $60 \times 30 \text{ \AA}^2$ ) СТМ-изображений структуры GaAs(001)- $4 \times 2$ , полученных для свободных состояний, (б) компьютерное моделирование СТМ-изображений свободных состояний, проведенное в рамках  $\zeta$ -модели [8]

тить, что ФО с высокой точностью совпадает с картиной ДМЭ от GaAs(001)- $4 \times 2/c(8 \times 2)$ , приведенной на рис. 6в.

Положения атомов мышьяка на рис. 8 хорошо совпадают с положениями, задаваемыми  $\zeta$ -моделью (см. рис. 5 и 7з), и образуют чередующиеся пары sdвоенных рядов с периодичностью 4 и 8  $\text{\AA}$  вдоль направления [110]. Это хорошо видно на увеличенном фрагменте изображения (см. рис. 8б). Ряды атомов мышьяка с периодичностью 4  $\text{\AA}$  вдоль [110] ограничивают ряды вакансий атомов галлия, а ряды атомов мышьяка, имеющих периодичность 8  $\text{\AA}$  вдоль [110], окружают ряды димеров Ga–Ga. На ФО отчетливо видна удвоенная атомная периодичность в направлении [110], отражающая асимметричность положения атомов мышьяка вокруг ряда димеров галлия в верхнем атомном слое в  $\zeta$ -модели (см. рис. 5). Следует отметить, что рефлексы в картинах ДМЭ и ФО, отвечающие периодичности  $c(8 \times 2)$ , являются хотя и отчетливыми, но достаточно слабыми по сравнению с рефлексами  $\times 4$ , что дает основание считать, что в направлении  $[\bar{1}10]$  в основном должна наблюдаться структура с периодом, равным четырем межатомным расстояниям,  $4a_{\text{GaAs}}$  ( $a_{\text{GaAs}} = 4.0 \text{ \AA}$ ). Более детально анализ структуры можно провести, пользуясь схемой  $\zeta$ -модели, совмещенной с фрагментом изображения на рис. 8б.

Основным элементом структуры являются ячейки  $4 \times 2$ , которые статистически могут формировать участки поверхности со структурой  $c(8 \times 2)$ . На рис. 8б для обозначения двух типов доменов введены ячейки  $4 \times 2a$  и  $4 \times 2b$ , которые отличаются смещением друг относительно друга на одно атомное расстояние в направлении [110]. В случае периодического расположения ячеек обоих типов вдоль направления  $[\bar{1}10]$  формируется структура, идентифицируемая в ДМЭ как  $c(8 \times 2)$ . На рис. 8б наблюдается смещение вдоль направления  $[\bar{1}10]$  тех атомных рядов мышьяка, внутри которых находится ряд диме-

ров галлия, по сравнению с положениями, задаваемыми в  $\zeta$ -модели. Измеренные величины смещения составляют  $0.60 \pm 0.25 \text{ \AA}$ . Данное несоответствие реального положения части атомов мышьяка расчетным позициям требует корректировки  $\zeta$ -модели и, по-видимому, определяется неучтенным в ней взаимодействием димеров Ga–Ga и связанных с ними атомов мышьяка с нижележащими атомами.

На рис. 9а показаны фрагменты изображений свободных состояний подложки, полученные при напряжениях туннельного зазора  $U_s = +2.8 \text{ В}$  и  $+3.0 \text{ В}$ . Они в деталях совпадают с вычисленными теоретически для  $\zeta$ -модели, но для напряжений  $+0.8 \text{ В}$  и  $+1.1 \text{ В}$  (рис. 9б). При низких напряжениях на экспериментальных ( $+2.8 \text{ В}$ ) и расчетных ( $+0.8 \text{ В}$ ) СТМ-изображениях атомы галлия в  $sp^2$ -состояниях (Р) наблюдаются через один (рис. 9а,б). При увеличении туннельного напряжения до  $+3.0 \text{ В}$  ( $+1.1$  для расчета) СТМ-изображения трансформируются: присутствуют все атомы галлия в  $sp^2$ -состояниях (Р).

Таким образом, атомно-разрешенные СТМ-изображения поверхности GaAs(001)- $4 \times 2$  достаточно хорошо описываются  $\zeta$ -моделью. Наблюдаются все характерные особенности в СТМ-изображениях для заполненных и свободных состояний, предсказанные в [8], однако величины туннельных напряжений, при которых происходят характерные изменения СТМ-изображений, отличаются от расчетных значений, полученных в [8]. Наблюдаемая асимметричность в расположении атомных рядов мышьяка, окружающих димеры галлия, хотя и требует определенной коррекции  $\zeta$ -модели, но для проведенных далее экспериментов оказывается не критичной.

#### 4. Формирование хемосорбированного слоя йода

Центры зародышеобразования структуры GaAs(001)- $4 \times 2/c(8 \times 2)$  были определены на основе анализа СТМ-изображений заполненных электронных состояний при степени покрытия йодом около 0.1 МС. Установлено, что на

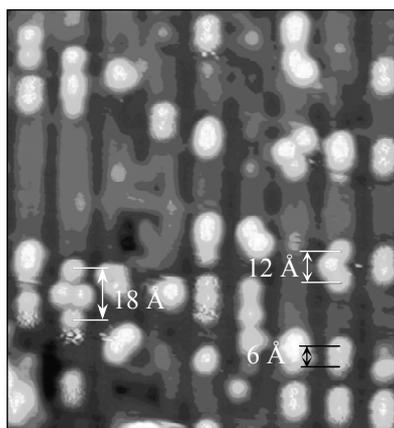


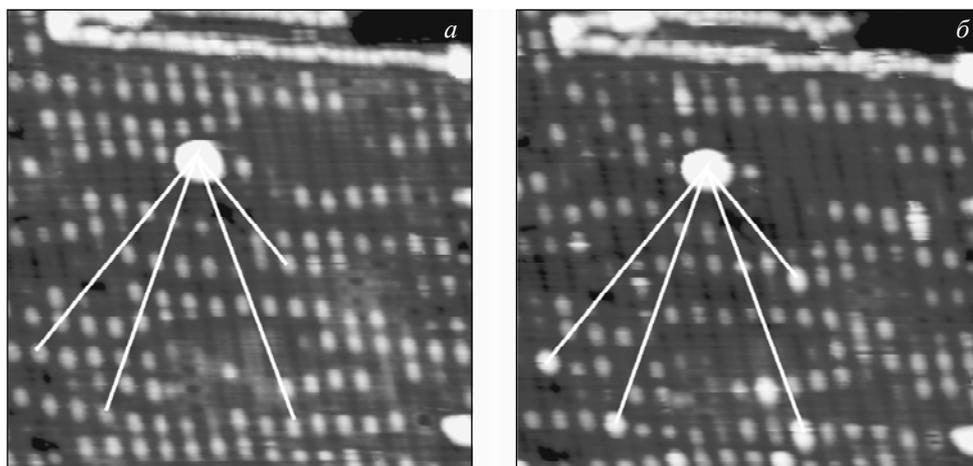
Рис. 10. СТМ-изображение поверхности GaAs (001)- $4 \times 2$ -I ( $\theta \approx 0.1$ ),  $128 \times 137 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = -2.2 \text{ В}$

начальной стадии взаимодействия йод адсорбируется над рядами вакансий поверхности GaAs(001)- $4 \times 2/c(8 \times 2)$ . Это ясно видно на рис. 10, где яркие особенности атомного размера наблюдаются на более интенсивных рядах мышьяка, внутри которых при данном напряжении туннельного зазора ( $-2.2 \text{ В}$ ) находится вакансионный ряд. Данные особенности идентифицированы как атомы йода, так как их количество коррелирует с интенсивностью оже-пика йода. Таким образом, можно утверждать, что атомы йода адсорбируются над вакансионными рядами. В большинстве случаев йод адсорбирован парами I–I. В окрестности некоторых из этих пар сформированы более сложные

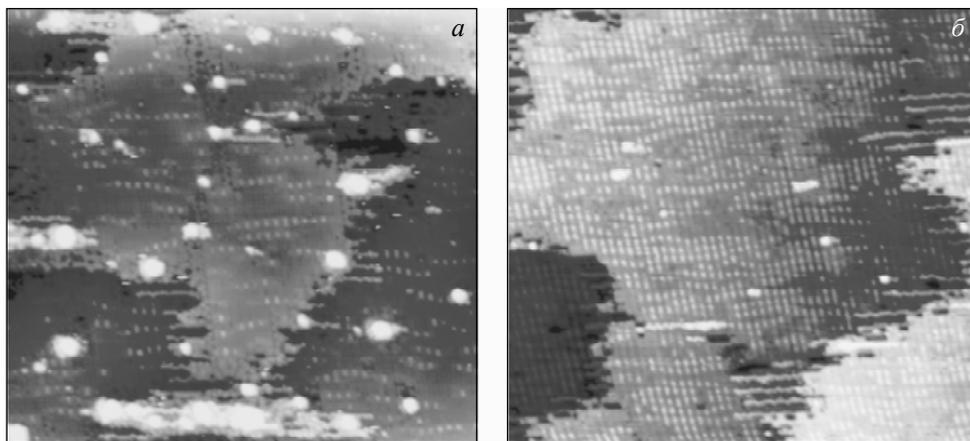
структуры, состоящие из трех атомов, также виден островок, состоящий из четырех атомов.

Поскольку одиночные атомы адсорбата на поверхности фактически не наблюдаются, в то время как структуры из трех и более атомов присутствуют, можно предположить, что пары атомов йода в вакансионных рядах являются зародышами для дальнейшего формирования хемосорбированного слоя. При адсорбции дополнительного атома йода в окрестности зародыша расстояние между исходными атомами йода увеличивается за счет раздвигания атомов вдоль ряда вакансий. При формировании тримера расстояние увеличивается с 6 до 12 Å, при формировании четырехатомного островка — до 18 Å (см. рис. 10). Атомы йода, адсорбированные на поверхности, отталкиваются друг от друга.

Образование зародышей йода на поверхности GaAs(001)-4×2/c(8×2), не локализованных над атомами, обнаружено впервые, поэтому были проведены дополнительные исследования. Установлено, что распределение зародышей в вакансионных рядах оказалось близким к распределению духов на исходной поверхности. На этом основании было сделано предположение, что духи являются привлекательными адсорбционными центрами для молекул йода. Для точного установления адсорбционных центров для йода на начальной стадии адсорбции незначительная доза йода была адсорбирована на поверхность образца, установленного в сканере СТМ, что позволило проследить изменения СТМ-изображения конкретного участка поверхности. Результаты, показанные на рис. 11 в явном виде демонстрируют, что центрами адсорбции в вакансионных рядах являются вышеупомянутые духи. Поскольку центрами зародышеобразования являются духи (возмущения плотности электронных состояний, локализованные в рядах вакансий), то их концентрация может влиять на дальнейшее формирование адсорбированного слоя йода.



**Рис. 11.** Фрагмент поверхности GaAs(001)-4×2,  $300 \times 300 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = -2.2 \text{ В}$ , до (а) и после (б) напуска йода ( $\theta < 0.01$ ). Линиями показаны духи, на которые адсорбировались атомы йода



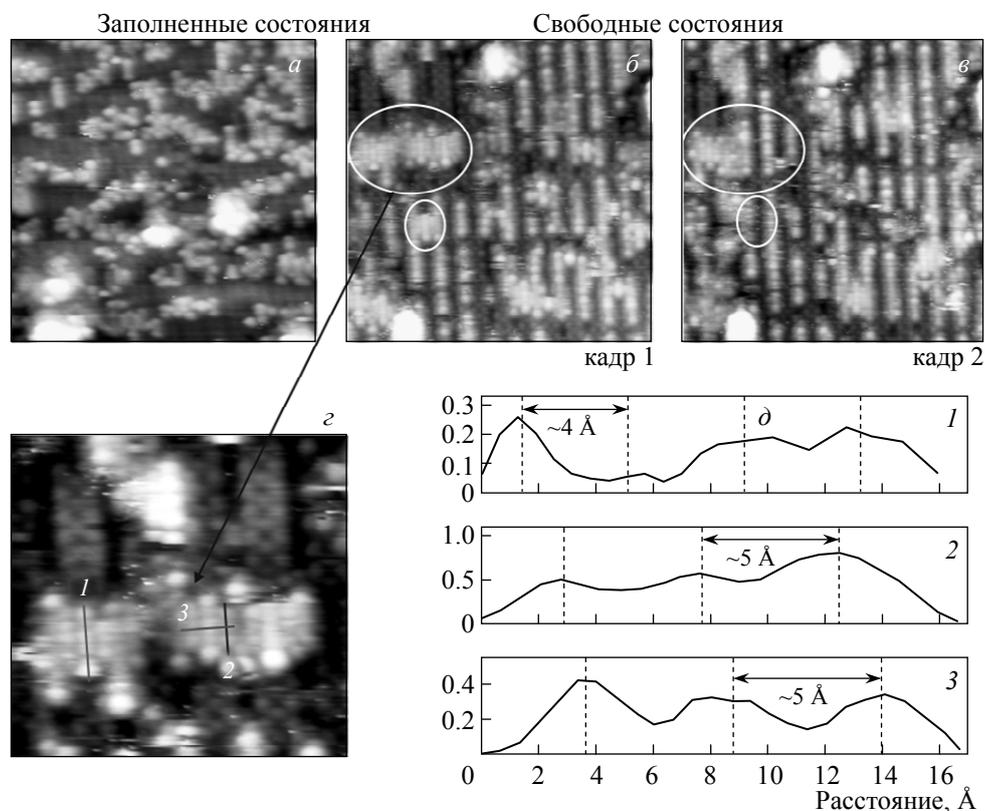
**Рис. 12.** СТМ-изображения GaAs(001)-4×2/c(8×2) с низкой (а) и высокой (б) концентрацией духов, 800×800 Å<sup>2</sup>,  $U_s = -2.2$  В

Из опыта работы с поверхностью GaAs(001)-4×2/c(8×2) установлено, что распределение духов может быть неравномерным: существуют области с высокой (расстояние между духами вдоль вакансионных рядов равно 16–24 Å) и низкой (32–50 Å) концентрациями, поэтому необходимо изучить особенности взаимодействия йода с обоими типами поверхности. Случай высокой концентрации духов реализуется на качественной, хорошо упорядоченной поверхности, получаемой в результате стандартной подготовки. Для реализации низкой концентрации духов образец в процессе отжига перегревали (приблизительно на 30°C), что приводило к появлению незначительного количества дефектов и уменьшению числа духов. СТМ-изображения поверхности GaAs(001)-4×2 с низкой и высокой концентрациями духов приведены на рис. 12.

Следует заранее отметить, что структура адсорбционного слоя со степенью покрытия, близкой к монослою, оказалась одинаковой для обоих типов поверхности. Разрушение исходной реконструкции c(8×2) также всегда наблюдалось при степени покрытия йодом  $\theta \approx 0.6$  (подтверждается данными ЭОС и ДМЭ) независимо от концентрации духов. Следует проверить, существуют ли различия в протекании реакции на начальной стадии взаимодействия. Для этого были проведены исследования процессов зародышеобразования непосредственно в СТМ для обоих случаев. Ниже представлены результаты этих исследований.

#### 4.1. Случай низкой концентрации духов

При изучении адсорбции йода на поверхность GaAs(001)-4×2/c(8×2) с низкой концентрацией духов было отмечено, что адсорбат формирует на исследуемой поверхности двумерные островки уже при относительно низкой степени покрытия  $\theta \approx 0.3$ . СТМ-изображение заполненных состояний такой поверхности приведено на рис. 13а. При сканировании поверхности в данной полярности туннельного напряжения получить хорошие изображения с атомным разрешением не удастся, хотя СТМ-изображение не меняется в процессе сканирования.



**Рис. 13.** СТМ-изображения GaAs(001)-4×2-I ( $\theta \approx 0.3$ ): (а)  $220 \times 220 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = -2.2 \text{ В}$ , (б, в)  $220 \times 220 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = 2.8 \text{ В}$ , (з) фрагмент  $90 \times 90 \text{ \AA}^2$  изображения (б) после восстановления искажений, вызванных дрейфом, (д) атомные профили сечений островка йода, указанных на изображении (з)

Наоборот, при записи свободных состояний выявилось значительное воздействие иглы СТМ, что заставило принять дополнительные предосторожности. Была записана серия кадров и проанализированы изменения, наблюдаемые при последовательном сканировании выбранного участка поверхности.

На рис. 13б и 13в показаны два последовательно записанных изображения одного и того же фрагмента поверхности. Игла СТМ оказывает существенное влияние на структуру адсорбата: атомы йода выталкиваются со своих мест над атомами галлия в ряды вакансий (см. места в овальных рамках). Тем не менее на изображениях присутствуют островки адсорбата, не успевшие разрушиться в процессе сканирования. Качество изображения позволяет с высокой точностью определить атомную структуру наблюдаемых островков йода.

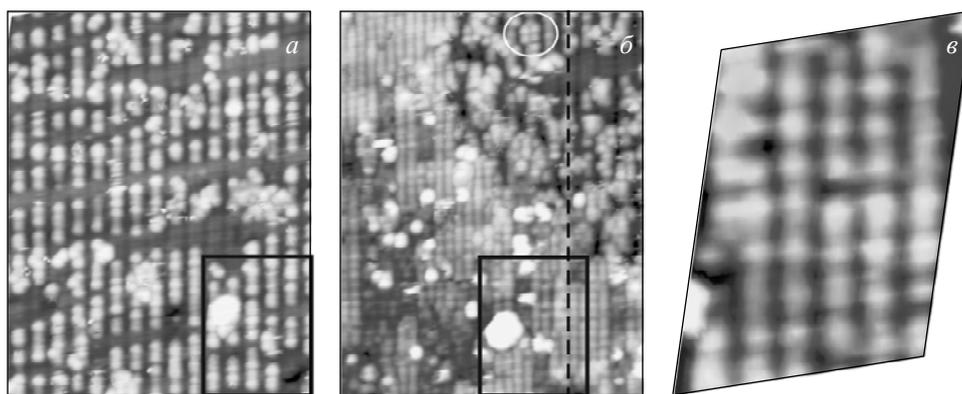
Фрагмент, содержащий островок, приведен на рис. 13з. На рис. 13д показаны сечения этого островка. Видно, что атомы йода над рядом димеров Ga-Ga (линия 1) располагаются в решетке с периодом  $4 \text{ \AA}$  (постоянная решетки кристалла), в то время как атомы йода над рядами галлия в  $sp^2$ -состояниях (линия 2) находятся в среднем на расстоянии  $5 \text{ \AA}$  вдоль ряда и смещены в на-

правления  $[\bar{1}10]$  приблизительно на  $1 \text{ \AA}$  по отношению к положениям над атомом галлия. Наблюдаемые островки являются характерными кластерами йода, хемосорбированного на исследуемой поверхности вплоть до степени покрытия  $\theta \approx 0.6$ , когда происходит разрушение реконструкции  $c(8 \times 2)$  и перераспределение атомов адсорбата.

#### 4.2. Случай высокой концентрации духов

При высокой концентрации духов адсорбция атомов йода сначала приводит к формированию цепочек адсорбата внутри рядов вакансий (рис. 14а). После заполнения центров в вакансионных рядах происходит заполнение оборванных связей над атомами галлия и, тем самым, наблюдается существенное изменение структуры адсорбированного слоя. Это показано на рис. 14б, где приведено СТМ-изображение того же фрагмента поверхности, что и на рис. 14а (адсорбция производилась непосредственно в СТМ). На обоих изображениях линиями отмечены ряды вакансий. Положение вакансионных рядов на рис. 14б может быть указано с высокой точностью, так как плотность атомов йода в верхнем правом углу фактически не изменилась в сравнении с аналогичным фрагментом на изображении рис. 14а. Данная неоднородность вызвана, по-видимому, геометрической тенью от иглы СТМ в процессе напуска йода. Отсутствие атомов йода в рядах вакансий при увеличении степени покрытия (справа внизу на рис. 14б) можно объяснить переходом атомов йода в положения над атомами галлия в  $sp^2$ -состояниях. Ранее было показано (см. рис. 10), что адсорбция атомов йода в окрестности зародыша вызывает существенное увеличение расстояния между атомами зародыша. При движении на незанятые места в вакансионном ряду исходные атомы зародышей начинают уплотняться и, по-видимому, выталкиваются в ряды атомов галлия в  $sp^2$ -состояниях.

Увеличенный фрагмент СТМ-изображения из рис. 14б, где все атомы йода находятся над атомами галлия в  $sp^2$ -состояниях, показан на рис. 14в. Установ-



**Рис. 14.** (а, б) Изменение СТМ-изображения GaAs(001)-4×2-I в процессе адсорбции йода,  $220 \times 220 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = -2.2 \text{ В}$ , (в) фрагмент изображения (б) с высоким (атомным) разрешением. Линиями показаны ряды вакансий

лено, что атомы йода вдоль ряда расположены с периодом приблизительно  $8 \text{ \AA}$ , т.е. оборванные связи атомов галлия в этих рядах заняты адсорбатом через одну. Расстояния между рядами также равны  $8 \text{ \AA}$ . Это означает, что димеры галлия не заполнены йодом при данной степени покрытия, равной 0.3 МС.

При степени покрытия йодом большей, чем 0.3 МС, СТМ-изображений с атомным разрешением получить не удалось. СТМ-кадр при  $\theta \approx 0.7$ , в котором получено разрешение, близкое к атомному, представлен на рис. 15. Измеренные расстояния между рядами в направлении



Рис. 15. СТМ-изображения GaAs(001)- $4 \times 1$ -I ( $\theta \approx 0.7$ ),  $95 \times 135 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = 2.8 \text{ В}$

$[110]$  оказались близкими к  $5 \text{ \AA}$ , т.е. такими же, как и для островков йода, при малой концентрации духов (см. рис. 13д, сечение 3). Это означает, что при данной степени покрытия заняты состояния как над димерами галлия, так и над атомами галлия в  $sp^2$ -состояниях. На основании данных, представленных на рис. 13г и 15, делается вывод о том, что уплотнение атомов йода в рядах над Ga- $sp^2$  вдоль направления  $[110]$  на этом этапе, по-видимому, не происходит. Данное обстоятельство, возможно, связано с размерами атома йода (диаметр Ван-дер-Ваальса атома йода составляет  $4.0\text{--}4.4 \text{ \AA}$  [14, 15]), что не позволяет занять каждую оборванную связь в ряду Ga- $sp^2$ . Описанная последовательность заполнения монослоя йода до степени покрытия примерно 0.7 представлена на рис. 16 в виде схемы. Данная схема оказывается справедливой и для низкой, и для высокой исходной концентрации духов. Но если для случая низкой концентрации духов процесс уплотнения слоя адсорбированного йода проходит в окрестности отдельного духа (рис. 13г), представляющего собой глубокую потенциальную яму, то для высокой концентрации духов, по-види-

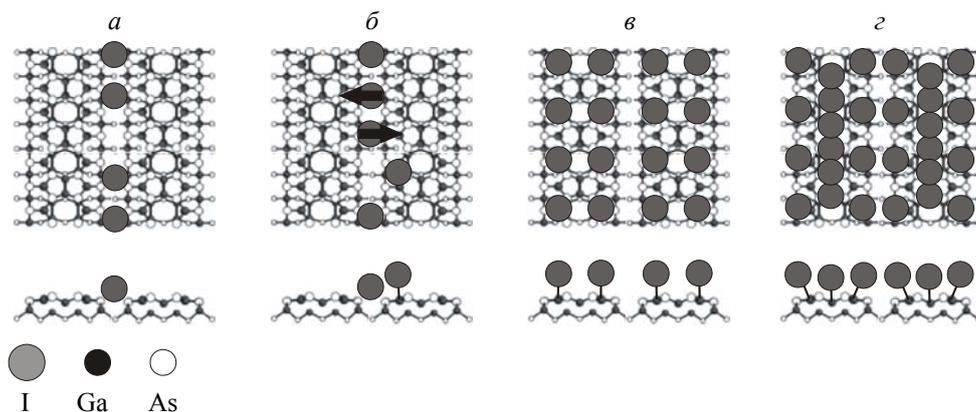


Рис. 16. Схема структурных превращений в слое адсорбата в процессе адсорбции йода на поверхность GaAs(001)- $4 \times 2$  ( $\zeta$ -модель)

тому, весь вакансионный ряд представляет собой потенциальный канал с достаточно мелкой гофрировкой дна в результате близкого расположения соседних духов. Именно в этом канале происходит первоначальное движение и уплотнение зародышей йода, после чего происходят структурные превращения (см. рис. 16). При дальнейшем увеличении плотности слоя йод, по-видимому, занимает оставшиеся незанятыми оборванные связи над  $Ga-sp^2$ , при этом ряды йода становятся нерегулярными (см. рис. 3).

## 5. Управление атомной структурой поверхности GaAs(001)

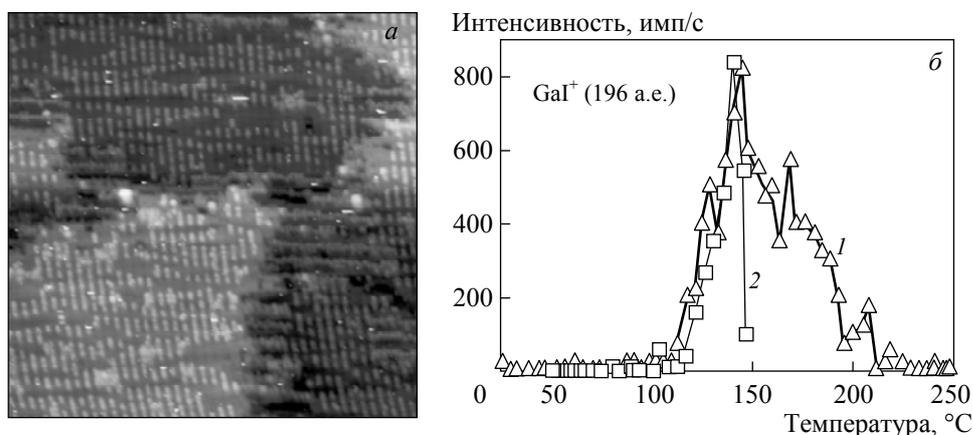
### 5.1. Природа линий GaI в спектрах термодесорбции

В разд. 2 показано, что вне зависимости от степени покрытия йод покидает поверхность GaAs(001)- $4\times 2$ -I в виде двух пиков GaI. Для степени покрытия  $\theta = 1$  МС, максимумам пиков соответствуют температуры 250 и 330°C. При уменьшении степени покрытия пики синхронно смещаются в сторону меньших температур (см. рис. 4б). Поскольку соотношение интенсивностей этих двух пиков примерно соответствует соотношению числа оборванных связей над  $Ga-sp^2$  и  $Ga-Ga$ , то происхождение пиков логично объяснять тем, что перед термодесорбцией атомы йода находятся над атомами галлия в  $sp^2$ -состояниях и над димерами  $Ga-Ga$ . На основании данных, представленных на рис. 13–16 можно предполагать, что первый пик должен соответствовать десорбции из положений над  $Ga-sp^2$ , второй — из состояний над димерами  $Ga-Ga$ . Однако при очень малой степени покрытия, когда йод занимает положения преимущественно над рядами вакансий и не связан с атомами галлия (см. рис. 10 и 11), структура ТД-спектра остается практически неизменной (см. рис. 4), что вызывает затруднение в интерпретации ТД-спектра.

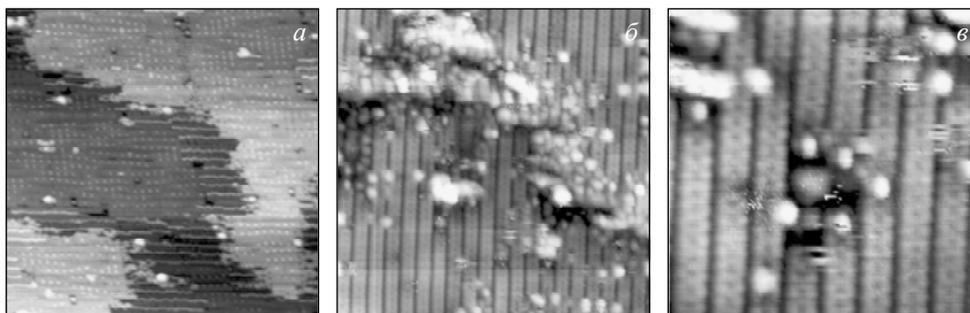
Для решения вопроса о природе ТД-спектра был проведен дополнительный эксперимент, включающий в себя СТМ-анализ изменений в структуре поверхности GaAs(001)- $4\times 2/c(8\times 2)$ -I, полученных в результате полной и частичной (нагрев прекращался после достижения максимума первого пика) термической десорбции йода. В качестве стартового объекта исследований использовалась поверхность GaAs(001)- $4\times 2/c(8\times 2)$ -I при  $\theta \approx 0.1$  МС, показанная на рис. 17а, на которой атомы йода в основном занимали положения над вакансионными рядами, но в то же время наблюдалось некоторое количество островков, содержащих атомы йода как над атомами галлия в  $sp^2$ -состояниях, так и в димерах  $Ga-Ga$ .

После полной десорбции йода (спектр 1 на рис. 17б) происходило восстановление исходной структуры  $4\times 2/c(8\times 2)$  на основной площади образца (центры террас), а вблизи краев атомных ступеней наблюдалось существенное увеличение площади, занимаемой фазой со структурой  $n\times 6$  (рис. 18а). Следует отметить, что на исходной поверхности только очень небольшая полоса вдоль атомной ступени на нижней террасе имеет структуру  $n\times 6$  (см. рис. 17а). Протяженных атомных дефектов, связанных с растравливанием поверхности, после полного удаления атомов йода в СТМ-изображении не появилось.

В результате неполного удаления йода (спектр 2 на рис. 17б) в СТМ-изображениях наблюдались дефекты растравливания, связанные с удалением ато-



**Рис. 17.** (а) СТМ-изображение GaAs(001)-4×2/c(8×2)-I ( $\theta \approx 0.1$ ),  $700 \times 700 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = -2.2 \text{ В}$ , (б) спектры ТД ( $\text{GaI}^+$ , 196 а.е.) поверхности GaAs(001)-4×2/c(8×2)-I ( $\theta \approx 0.1$ ), (1) полное удаление йода, (2) нагрев остановлен после достижения максимума первого пика в спектре ТД



**Рис. 18.** (а) СТМ-изображение GaAs(001)-(4×2, n×6),  $700 \times 700 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = -2.2 \text{ В}$  после полной десорбции йода, (б) СТМ-изображение GaAs(001)-4×2-I после частичной десорбции йода,  $350 \times 350 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = 2.8 \text{ В}$ , (в) СТМ-изображение центра террасы GaAs(001)-4×2-I после частичной десорбции йода,  $150 \times 150 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = 2.8 \text{ В}$

мов галлия (рис. 18б). Вытравленные области присутствовали в основном вблизи ступеней, хотя очень небольшая область на террасах, до этого занятая островком йода, также была растравлена (см. рис. 18в). В этих областях отчетливо наблюдается остаточный йод, находящийся только в положениях над димерами Ga–Ga, что хорошо видно на рис. 18б, в. Атомов йода над галлием в  $sp^2$ -состоянии не наблюдается. Яркие объекты в вакансионных рядах могут быть интерпретированы и как атомы йода, и как духи.

Представленные данные могут быть объяснены следующим образом. Отсутствие видимых дефектов, связанных с травлением, при нагревании до  $250^\circ\text{C}$  связано, по-видимому, с высокой поверхностной подвижностью атомов подложки, что приводит к «залечиванию» на атомном уровне и поверхность на рис. 18а выглядит атомно-упорядоченной с небольшим количеством дефектов в виде адатомов или маленьких островков (7–10 объектов в кадре).

При неполной десорбции (нагрев до 150°C) наблюдаемые дефекты травления, по нашему мнению, связаны с недостаточной поверхностной подвижностью атомов подложки, что и не позволяет «залечить» места удаления атомов галлия. В то же время при таких температурах (до 150°C) атомы йода уже способны двигаться по поверхности и, по-видимому, такое движение реализуется вдоль вакансионных каналов в силу отсутствия локализации йода на оборванных связях над атомами галлия. В результате атомы йода способны достигать атомные ступени и там накапливаться, поскольку края ступеней, по-видимому, представляют собой более глубокие потенциальные ямы по сравнению с ямами вблизи духов. В результате увеличения концентрации атомов йода вблизи ступеней начинают заполняться оборванные связи над атомами галлия аналогично тому, как это происходит при увеличении концентрации атомов йода на атомных террасах (см. разд. 4). При должной температуре атомы галлия из областей вблизи ступеней удаляются с поверхности в виде GaI, унося с собой атомы галлия, тем самым растравливая поверхность вблизи атомных ступеней.

Теперь рассмотрим, что происходит с исходными йодными островками, в которых атомы йода находятся на оборванных связях галлия в состояниях P ( $sp^2$ ) и D (димеры Ga–Ga). При полной десорбции йода (нагрев до 250°C) галлий удаляется из обоих состояний, P и D, на месте удаленных атомов подложки структура  $4 \times 2/c(8 \times 2)$  восстанавливается вследствие достаточной поверхностной диффузии атомов. При неполной десорбции адсорбционного слоя, когда нагрев остановлен после прохождения максимума первого пика GaI, атомы йода, связанные с димерами Ga–Ga, остаются на исходных местах, что отчетливо видно на рис. 18б, в, в то время как атомы йода вместе с атомами галлия в  $sp^2$ -состояниях удаляются и на их месте возникают атомные дефекты, которые не успевают «залечиваться», по-видимому, из-за недостаточной поверхностной подвижности атомов подложки. Отсюда можно сделать однозначный вывод, что первый пик в спектре ТД обусловлен удалением атомов йода, адсорбированных над атомами галлия в  $sp^2$ -состояниях, а второй пик — удалением атомов йода, адсорбированных над димерами галлия (D-состояния) при любой достигнутой степени покрытия.

## 5.2. Результирующие атомные структуры GaAs(001)

В разд. 2.2 указывалось, что десорбция йода, сформированного в результате реакции  $\text{GaAs}(001)-4 \times 2/c(8 \times 2) + \text{I}_2$ , приводит к формированию ряда новых атомных структур. Десорбция йода с поверхности  $\text{GaAs}(001)-4 \times 2\text{-I}$  при низких степенях покрытия ( $\theta < 0.4 \text{ МС}$ ) приводит к увеличению доли, занимаемой фазой  $n \times 6$  (рис. 18а). Относительному увеличению площади, занимаемой фазой  $n \times 6$ , соответствует регистрируемая ДМЭ-картина  $4 \times 6$ , представляющая собой смесь атомных структур  $4 \times 2$  и  $n \times 6$ .

Структура  $2 \times 4/c(2 \times 8)$ , обогащенная мышьяком, получается при удалении монослоя йода. Элементарная ячейка этой структуры образована двумя димерами As–As и двумя вакансиями димеров [16]. СТМ-изображение структуры  $\text{GaAs}(001)-2 \times 4/c(2 \times 8)$  приведено на рис. 19. Образование указанной атомной

реконструкции можно объяснить в соответствие со схемой превращений на рис. 20. При термическом удалении всех атомов галлия из верхнего слоя одновременно удаляются атомы мышьяка, не связанные с атомами галлия нижнего слоя (атомы As1 на рис. 20а). Результирующая атомная структура, представленная на рис. 20б, по-видимому, нестабильна и легко переходит в атомную структуру, описываемую  $\alpha$ -моделью [17] путем небольших сдвигов атомов галлия и мышьяка, приводящих к соответствующей димеризации Ga–Ga и As–As.

На основе полученных СТМ-данных можно сделать вывод, что фаза  $n \times 6$  образована двумя разными реконструкциями:  $6 \times 6$  (1) и  $4 \times 6$  (2) (рис. 21б). Обе структуры выглядят в СТМ-изображении как чередующиеся темные и светлые ряды. Периоды этих структур вдоль направления  $[\bar{1}10]$  определяются атомной структурой темных рядов. На поверхности также присутствуют области с неопределенным периодом вдоль этого направления (3), что, по-видимому, объясняется существованием промежуточного состояния между фазами  $6 \times 6$  и  $4 \times 6$ .

Таким образом, в группу реконструкций  $n \times 6$  входит как минимум две стабильных фазы:  $6 \times 6$  и  $4 \times 6$ . СТМ-изображения реконструкции GaAs(001)- $4 \times 6$  были впервые опубликованы в работе Отаке и др. [18].

Удаление йода с поверхности GaAs(001)- $4 \times 2$ -I при  $\theta \approx 0.5$ – $0.7$  МС приводит к формированию еще более сложных структур. На рис. 22а приведено СТМ-

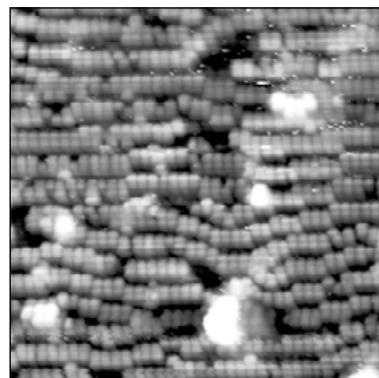


Рис. 19. СТМ-изображение GaAs (001)- $2 \times 4$ ,  $320 \times 320 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = -2.2 \text{ В}$

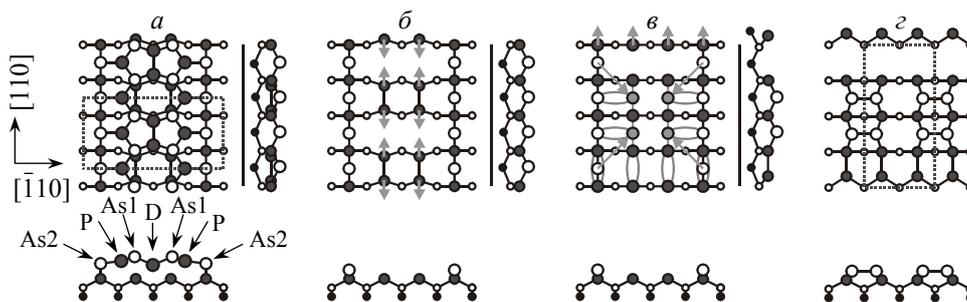
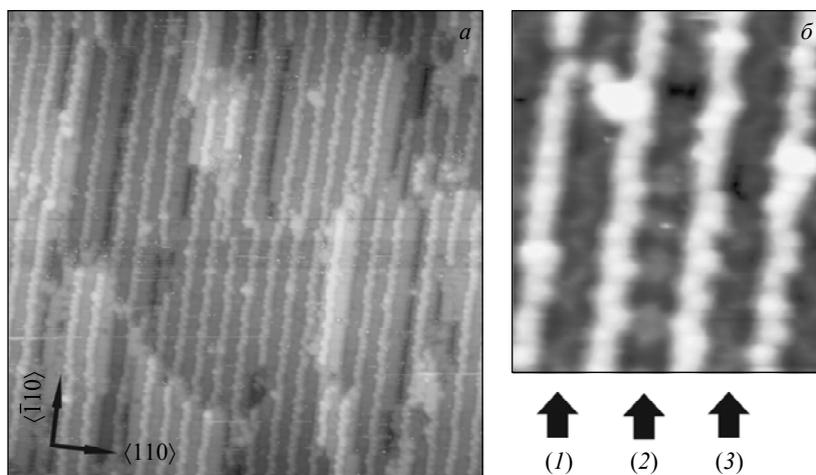
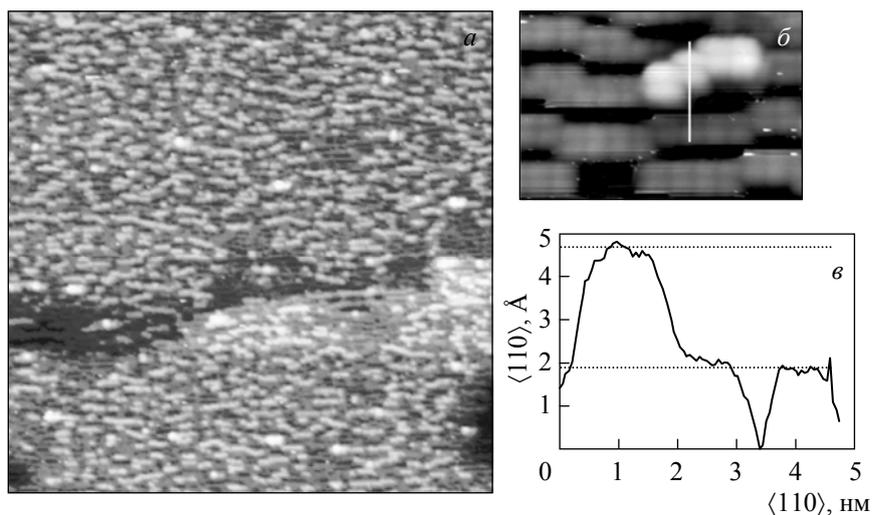


Рис. 20. Схема структурных превращений GaAs(001)- $4 \times 2$ , обусловленных воздействием йода, включая термическое удаление продуктов реакции и поверхностную диффузию. Схема основывается на  $\zeta$ -модели [8], атомы галлия — черные кружки, атомы мышьяка — белые. (а)  $\zeta$ -Модель исходной поверхности. (б) Поверхность после удаления всех атомов Ga и атомов As1 верхнего слоя. Стрелки серого цвета показывают направления сдвига атомов галлия в димерах Ga–Ga второго слоя. (в) Диффузия атомов As и формирование димеров As–As и Ga–Ga. Возможные места для атомов As показаны серыми кружками, образование димеров — серыми линиями, (г)  $\alpha$ -модель [16], образованная в результате передвижения атомов As и формирования димеров



**Рис. 21.** (а) СТМ-изображение GaAs(001)- $n \times 6$ ,  $620 \times 620 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = -2.5 \text{ В}$ , (б) фрагмент СТМ-изображения GaAs(001)- $n \times 6$ ,  $100 \times 120 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = -2.5 \text{ В}$



**Рис. 22.** (а) Панорамное СТМ-изображение GaAs(001) после удаления йода с поверхности GaAs(001)- $4 \times 2$ -I ( $\theta \approx 0.6$ ),  $1200 \times 1200 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = -2.5 \text{ В}$ , (б) СТМ-изображение островка,  $90 \times 55 \text{ \AA}^2$ ,  $U_s = -2.5 \text{ В}$ , (в) атомный профиль островка

изображение поверхности, полученной в результате десорбции йода с  $\theta \approx 0.6$ . На этом изображении наблюдается большое количество островков. Это означает, что в данном диапазоне отношений концентраций As/Ga однородная поверхностная структура сформироваться не может. Островки на рис. 22а представляют собой спаренные ряды димеров As–As, которые, по-видимому, лежат поверх фазы  $2 \times 4$ . Это подтверждается данными, представленными на рис. 22б, где приведен фрагмент изображения, содержащий островок. Высота островков относительно слоя димеров As–As поверхности составляет приблизительно

но 2.8 Å (два атомных слоя), соответствующий профиль приведен на рис. 22в. Следовательно, верхний слой островка и структура 2×4 разделены слоем атомов галлия.

## 6. Выводы

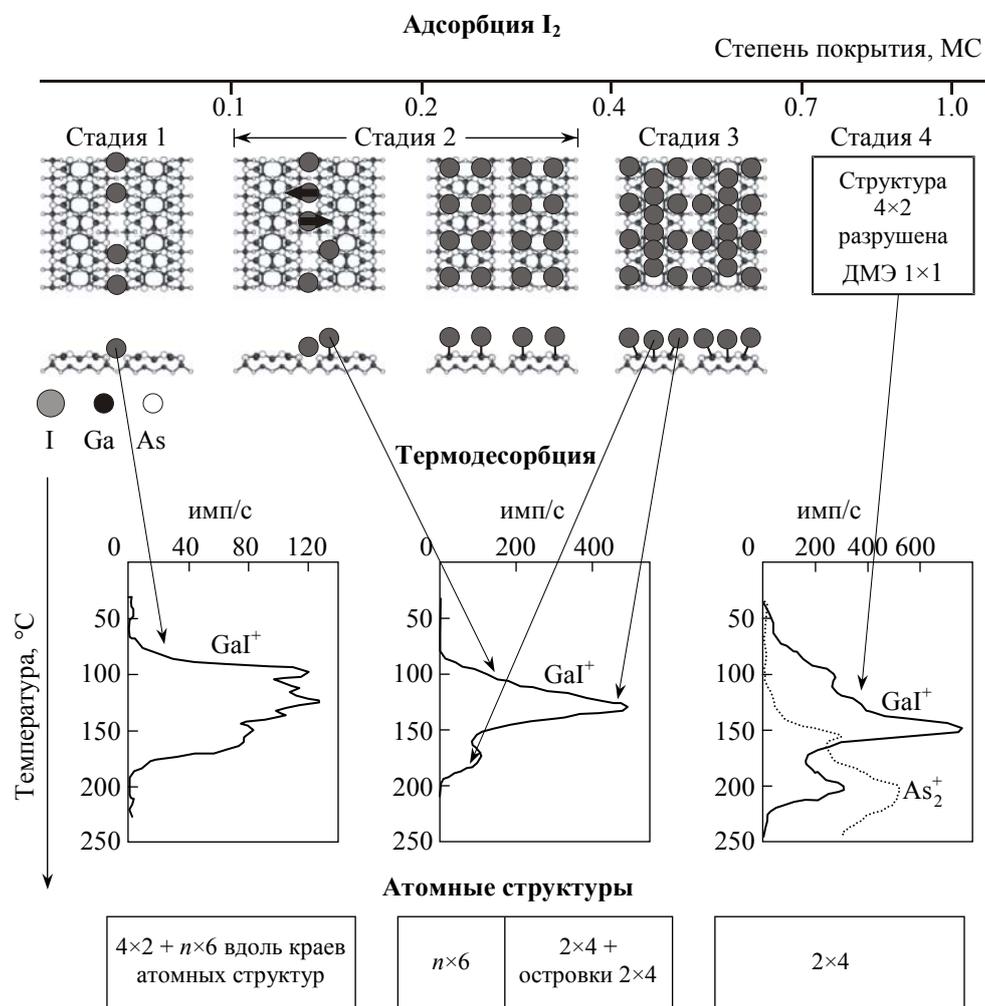
Впервые на атомном уровне представлена непротиворечивая картина структурных превращений поверхности GaAs при воздействии галогенов, созданная на основе полученных экспериментальных результатов. Выявлены основные закономерности формирования насыщенного монослоя йода при адсорбции молекулярного йода и реконструкции верхних слоев поверхности при термической десорбции продуктов химической реакции.

Надежно установлено, что наиболее адекватно реконструкция GaAs(001)-4×2/c(8×2) описывается ζ-моделью, предложенной в 2000 г. в [8]. Было экспериментально показано, что в основном атомы галлия и мышьяка занимают места, определенные ζ-моделью, за исключением атомов мышьяка в реконструированных положениях, которые оказались смещенными на  $0.60 \pm 0.25$  Å в направлении  $[\bar{1}10]$ . Впервые экспериментально наблюдались переключения интенсивности СТМ-изображений атомов мышьяка, расположенных в неэквивалентных положениях, в зависимости от туннельного напряжения, предсказанные в [8].

В ходе экспериментов была выявлена важная особенность поверхности GaAs(001)-4×2, которая не описывается ζ-моделью, но существенным образом определяет поведение адсорбированных атомов йода. Имеется в виду наличие поверхностных зарядов (духов) в вакансионных рядах на чистой поверхности GaAs(001)-4×2/c(8×2), которые, являясь потенциальной ямой для такого адсорбата, как йод, при небольших расстояниях между ними вдоль вакансионного ряда могут формировать потенциальные каналы для поверхностной диффузии атомов йода.

Надежно установлено, что процесс зародышеобразования адсорбционного слоя йода начинается именно на указанных зарядовых особенностях и развивается либо в отдельной потенциальной яме, образованной в окрестности духа, либо вдоль вакансионного ряда в случае формирования потенциального канала из близко расположенных духов. Обобщенная схема структурных превращений поверхности приведена на рис. 23. Процесс проходит сходным образом: сначала в потенциальной яме происходит диссоциация молекулы йода на отдельные атомы, которые в СТМ-изображениях наблюдаются как пары атомов с межатомным расстоянием около 6 Å (стадия 1), затем под действием новых атомов йода, которые адсорбируются вблизи потенциальной ямы на оборванные связи атомов галлия в  $sp^2$ -состояниях, происходит «раздвигание» исходной пары атомов йода в вакансионном ряду за края атомных рядов йода, расположенных над Ga- $sp^2$  (стадия 2). Установлено, что только после формирования рядов атомов йода в положениях над Ga- $sp^2$  со средним расстоянием между рядами около 8 Å, может происходить адсорбция йода на оборванные связи в димерах атомов галлия Ga-D (стадия 3). Заметим,

что наблюдаемая картина абсолютно не соответствует расчетам [19], которые показали наибольшую энергию связи для галогена (Cl) над оборванными связями Ga-D и должны были бы являться основными адсорбционными центрами. Следует отметить, что заполнение йодом оборванных связей над рядами  $Ga-sp^2$  на второй стадии процесса происходит не над каждым атомом, а через один, в то время как в димерных рядах атомы йода располагаются над каждой оборванной связью Ga. На последней стадии формирования монослоя (стадия 4) происходит заполнение йодом оставшихся оборванных связей над  $Ga-sp^2$  с разрушением исходной реконструкции  $4\times 2$ . После этого адсорбция йода при комнатной температуре прекращается и поверхность образца пассивируется.



**Рис. 23.** Обобщенная схема структурных превращений поверхности GaAs(001)- $4\times 2$  при адсорбции молекулярного йода и последующем нагреве

Удаление адсорбированных атомов йода в процессе нагревания поверхности происходит при температурах 150–350°C в виде двух пиков термодесорбции, состоящих из молекул GaI. Данный процесс был интерпретирован нами как сублимация верхнего слоя атомов галлия, связи которых с подлежащим слоем мышьяка сильно ослаблены за счет переноса электронной плотности на связи Ga–I. Это приводит к уменьшению температуры сублимации галлия примерно на 300–350°C по сравнению с чистой поверхностью GaAs(001)-4×2/c(8×2). В данной работе экспериментально доказано, что атомы йода, находящиеся в вакансионных рядах над духами, при нагревании подложки имеют возможность достигать края атомных ступеней и, создавая повышенную концентрацию йода, занимать оборванные связи Ga- $sp^2$  и Ga-D. Установлено, что более интенсивный низкотемпературный пик термодесорбции обусловлен удалением атомов галлия из  $sp^2$ -состояний, а высокотемпературный пик — удалением атомов галлия из димеров.

В результате адсорбции йода и последующем термическом удалении заданного количества атомов галлия удалось контролируемым образом получать различные атомные реконструкции поверхности, обогащенные как галлием, так и мышьяком. Фактически в верхних атомных слоях происходило изменение соотношения атомов галлия и мышьяка, которое при температуре выше 250°C соответствует определенной реконструкции, поскольку поверхностная диффузия при этих температурах уже достаточна для атомной перегруппировки. Помимо известных реконструкций 4×6, 6×6, 2×4, получаемых обычно с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии, нами была сформирована новая структура 2×4+2×4, обогащенная мышьяком, представляющая собой структуру 2×4, поверх которой лежат реконструированные цепочки димеров мышьяка на слое атомов галлия в структуре 2×4.

## ABSTRACT

Interaction of molecular iodine with GaAs(001)-4×2/c(8×2) has been studied by means of scanning tunneling microscopy, low energy electron diffraction, Auger electron and thermal desorption spectroscopies. It has been found that  $\zeta$  model describes GaAs(001)-4×2/c(8×2) rather adequately. For the first time, we suggested consistent model of structural transformation for GaAs(001) in the interaction with halogens, which is based on obtained experimental data. The main features of iodine layer formation on GaAs(001)-4×2/c(8×2) in processes of molecular iodine adsorption are determined. The structural transformations of iodinated GaAs(001)-4×2/c(8×2) upon the thermal desorption are also studied. We have suggested and realized new ultrahigh vacuum procedure for creation of atomically smooth GaAs(001) with necessary reconstruction. The procedure is based on selective removing of Ga atoms and surface heating to the temperature of 250 to 300°C to reach necessary surface diffusion of substrate atoms. It was established that the necessary atomic reconstructions on GaAs(001) like  $n\times 6$ , or 2×4 or more complicated As-rich ones could be easily regulated by original coverage of iodine on GaAs(001)-4×2/c(8×2) in the range of  $0.1 < \theta < 1.0$  ML.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Zutic I., Fabian Ja., Sarma D.* Spintronics: fundamentals and applications // *Rev. Mod. Phys.* 2004. Vol. 76. P. 351–410.
2. *Bode M.* Spin-polarized scanning tunnelling microscopy // *Rep. Prog. Phys.* 2003. Vol. 66. P. 523–582.
3. *Pierce D.T.* Spin-polarized electron microscopy // *Phys. Scr.* 1988. Vol. 38. P. 291–296.
4. *LaBella V.P., Bullock D.W., Ding Z., Emery C., Venkatesan A., Oliver W.F., Salamo G.J., Thibado P.M., Mortazav M.* Spatially-resolved spin-injection probability for gallium arsenide // *Science*. 2001. Vol. 292. P. 1518–1521.
5. *Varecamp P.R., Hakkansson M.C., Kanski J., Björkqvist M., Göthelid M., Kowalski J., He Z.Q., Shuh D.K., Yarmoff J.A., Karlsson U.O.* Reaction of I<sub>2</sub> with the (001) surfaces of GaAs, InAs, and InSb. II. Ordering of the iodine overlayer // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 2114–2120.
6. *Wang W.K., Simpson W.C., Yarmoff J.A.* Passivation versus etching: adsorption of I<sub>2</sub> on InAs(001) // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 81. P. 1465–1468.
7. *Веденев А.А., Ельцов К.Н.* Атомная структура поверхности GaAs(001)-c(8×2) и места адсорбции атомов йода при малой степени покрытия // *Письма в ЖЭТФ*. 2005. Т. 82. С. 46–51.
8. *Lee S.-H., Moritz W., Scheffler M.* GaAs(001) surface under conditions of low As pressure: evidence for novel surface geometry // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 85. P. 3890–3893.
9. *Cerda J., Palomares F.J., Soria F.* Structure of GaAs(100)-c(8×2)-Ga // *Phys. Rev. Lett.* 1995. Vol. 75. P. 665–658.
10. *Scala S.L., Hubacek S., Tucker J.R., Lyding J.W.* Structure of GaAs(100)-c(8×2) determined by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48. P. 9138–9141.
11. *Xue Q.-K., Hashizume T., Zhou J.M.* Structures of the Ga-rich 4×2 and 4×6 reconstructions of the GaAs(001) surface // *Phys. Rev. Lett.* 1995. Vol. 74. P. 3177–3180.
12. *Xu H., Sun Y.Y., Li Y.G., Feng Y.P., Wee A.T.S., Huan A.C.H.* STM observation of Ga dimers on a GaAs(001)-c(8×2)-Ga surface // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70. 081313.
13. *Kruse P., McLean J.G., Kummel A.C.* Localized excess negative charges in surface states of the clean Ga-rich GaAs(100)-c(8×2)/4×2 reconstruction as imaged by scanning tunneling microscopy // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 113. P. 2060–2063.
14. *Chauvin R.* Explicit periodic trend of van der Waals radii // *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96. P. 9194–9197.
15. *Rowland R.S., Taylor R.* Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures: Comparison with distances expected from van der Waals radii // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. P. 7384–7391.
16. *LaBella V.P., Krause M.R., Ding Z., Thibado P.M.* Arsenic-rich GaAs(001) surface structure // *Surf. Sci. Rep.* 2005. Vol. 60. P. 1–53.
17. *Farrell H.H., Palmstrom C.J.* Reflection high energy electron diffraction characteristic absences in GaAs(100) (2×4)-As: a tool for determining the surface stoichiometry // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1990. Vol. 8. P. 903–907.
18. *Ohtake A., Kocan P., Seino K.* Ga-rich limit of surface reconstructions on GaAs(001): atomic structure of the (4×6) phase // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93. 266101.
19. *Lee S.M., Lee S.-H., Scheffler M.* Adsorption and diffusion of a Cl adatom on the GaAs(001)-c(8×2)  $\zeta$  surface // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69. 125317.