

Осцилляции в спектрах пороговой фотоэмиссии GaN (0001) с субмонослойными Cs покрытиями

И. В. Афанасьев, Г. В. Бенеманская, В. С. Вихнин, Г. Э. Франк-Каменецкая, Н. М. Шмидт

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 18 ноября 2002 г.

После переработки 6 февраля 2003 г.

Обнаружено, что адсорбция Cs на поверхности GaN(0001) *n*-типа вызывает необычное изменение электронных свойств поверхности и приповерхностного слоя пространственного заряда, что приводит к появлению фотоэлектронной эмиссии при возбуждении в области прозрачности GaN. Установлено, что фотоэмиссия обусловлена формированием в приповерхностной области изгиба зон квазиметаллических состояний, индуцированных адсорбцией Cs. Изучено поведение фотоэмиссионного порога при возбуждении *s*-поляризованным светом в зависимости от цезиевых покрытий. Найдено, что минимальное значение порога соответствует ~ 1.4 эВ при концентрации атомов Cs в субмонослойном покрытии $\sim 4.5 \cdot 10^{14}$ атом/см². При этом обнаружен новый эффект – появление осцилляций в спектральных зависимостях пороговой фотоэмиссии. Предложена модель осцилляций фототока, которая принимает во внимание образование квазиметаллических состояний в приповерхностном слое изгиба зон GaN и наличие интерференции в плоскопараллельной пластине образца GaN при облучении светом в области прозрачности.

PACS: 73.20.–г, 79.60.Dp

Исследование электронных свойств адсорбированных металлических покрытий на поверхности III-нитридов имеет как фундаментальное, так и прикладное значение, которое определяется перспективой использования данных систем при создании эмиссионных и фотодетекторных приборов [1–3]. Особое значение для получения барьеров Шоттки и фотоэмиттеров в ближней ультрафиолетовой области имеет поверхность GaN(0001). Как показали исследования последних лет, адсорбция Cs на эпитаксиальных слоях GaN(0001) *p*-типа [4, 5] и *n*-типа [6] приводит к понижению работы выхода φ , изменению электронного сродства на поверхности и некоторой модификации спектра собственных поверхностных состояний, расположенных ниже края валентной зоны. Адсорбция Cs на GaN(0001) *n*-типа исследована методами ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии при температуре 150 К [6]. Было определено, что работа выхода для чистой поверхности $\varphi \sim 4.3$ эВ уменьшается до значения $\varphi \sim 1.35$ эВ при некотором, не установленном, цезиевом покрытии. Найдено, что цезий адсорбируется послойно, причем при формировании, по-видимому, второго слоя коэффициент прилипания цезия уменьшается примерно в два раза. Авторами не обнаружено появления индуцированных цезием заполненных поверхностных состояний в запрещенной зоне GaN и вблизи края зоны проводимости.

Следует отметить, что резкое уменьшение работы выхода до значения $\varphi \sim 1.35$ эВ наблюдается при адсорбции Cs только на поверхности GaN(0001) *n*-типа, тогда как на поверхности GaN(0001) *p*-типа минимальное значение $\varphi \sim 3.5$ эВ [5]. В связи с этим особый интерес представляет изучение фотоэмиссионных свойств системы Cs/GaN(0001) *n*-типа в пороговой области возбуждения. Метод пороговой фотоэмиссионной спектроскопии (ПФС) при *s*- и *p*-поляризованном возбуждении успешно применен для изучения спектра поверхностных состояний, изменения работы выхода и ионизационной энергии в случае адсорбции Cs на поверхности полупроводников с относительно небольшой запрещенной зоной Si(111), Si(100), GaAs(100) [7, 8]. Метод основан на разделении объемной и поверхностной фотоэмиссии, а также на эффекте припорогового усиления фотоэмиссии с поверхностных состояний. В случае *s*-поляризованного света и тангенциальной компоненты *p*-поляризованного света возбуждаются объемные электронные состояния из валентной зоны подложки. При этом фотоэмиссия происходит из приповерхностной области, величина которой определяется глубиной выхода ~ 20 нм для низкоэнергетических фотоэлектронов. Такая традиционная квазиобъемная пороговая фотоэмиссия происходит при оптическом возбуждении состояний валентной зоны, следовательно, порог фотоэмиссии $h\nu_s$

для s -поляризованного света соответствует ионизационной энергии, равной положению края валентной зоны на поверхности относительно уровня вакуума. Нормальная компонента p -поляризованного света возбуждает поверхностные состояния, которые локализованы непосредственно на поверхности на глубине ~ 0.5 нм. Наличие поверхностных состояний приводит к существенной разнице в порогах фотоэмиссии $h\nu_s$ и $h\nu_p$, а также к различию в фотоэмиссионных спектрах $I_s(h\nu)$ и $I_p(h\nu)$ при s - и p -поляризованном возбуждении, соответственно. Детальное описание метода ПФС содержится в работах [7–9].

В настоящей работе проведены исследования системы Cs/GaN(0001) n -типа при различных субмонослойных цезиевых покрытиях с использованием метода ПФС. Обнаружено, что адсорбция Cs на поверхности GaN(0001) вызывает резкое уменьшение фотоэмиссионного порога $h\nu_s$, который смещается в видимую область спектра. Изучено изменение порога $h\nu_s$ как функции цезиевого покрытия. Установлено, что порог объемной фотоэмиссии $h\nu_s$ в данном случае соответствует работе выхода $\varphi = h\nu_s$ и определяется фотоэмиссией из квазиметаллических состояний в зоне проводимости, когда край зоны на поверхности находится ниже уровня Ферми. Таким образом, в приповерхностной области GaN(0001) обнаружено формирование слоя вырожденного электронного газа, индуцированного адсорбцией Cs. Для фотоэмиссии наблюдался новый эффект – появление осцилляций в спектральных зависимостях фотоэмиссионного тока. Установлено, что период осцилляций в спектре постоянен по энергии и не изменяется при различных покрытиях адсорбированного Cs. Полученные данные свидетельствуют о том, что природа осцилляций обусловлена наличием нескольких факторов, главными из которых являются, во-первых, существование приповерхностного слоя вырожденного электронного газа и, во-вторых, наличие многолучевой интерференции в плоскопараллельной пластине образца GaN при облучении светом в области прозрачности. Предложена модель обнаруженного явления.

Эксперимент проводился *in situ* в сверхвысоком вакууме $P < 1 \cdot 10^{-10}$ торр при комнатной температуре. Образец n -типа, легированный кремнием ($2 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$), толщиной 4 мкм, представлял собой эпитаксиальный слой GaN(0001), выращенный на сапфировой подложке методом эпитаксии из металлоорганических соединений МОСVD. Данные атомно-силовой микроскопии свидетельствовали о хорошем качестве поверхности. Непосредственно в вакууме образец подвергался отжигу при температуре ~ 800 °С. Атомарно-чистый цезий напылялся на поверхность

образца из стандартного источника. Доза адсорбированного Cs в минимуме работы выхода определялась *in situ* по методике [8]. Фотоэмиссия возбуждалась монохроматическим светом, падающим на образец под углом 45°. Изучались спектры $I_s(h\nu)$ и $I_p(h\nu)$ интегральных фотоэмиссионных токов при возбуждении s - и p -поляризованным светом, соответственно. Фотоэмиссионные токи измерялись в диапазоне 10^{-8} – 10^{-13} А, погрешность в измерении не превышала 10%.

На рис.1 приведено изменение фотоэмиссионного порога $h\nu_s$ в зависимости от времени напыления Cs

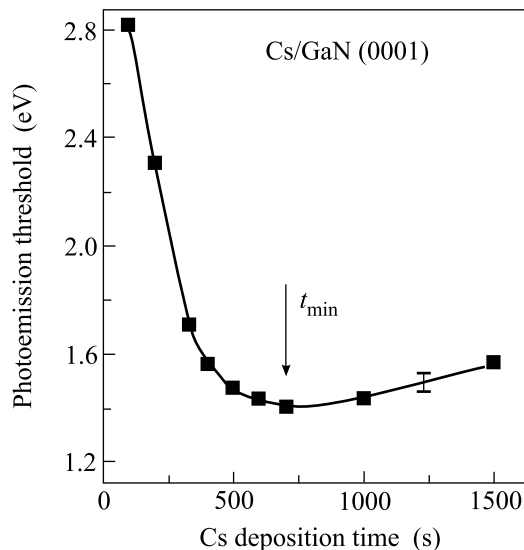


Рис.1. Изменение фотоэмиссионного порога $h\nu_s = \varphi$ в зависимости от времени напыления Cs на поверхность GaN(0001) n -типа

на поверхность GaN(0001) n -типа. Точки на кривой рис.1 получены из аппроксимации спектральных зависимостей фотоэмиссии $I_s(h\nu)$, которые регистрировались для каждого времени напыления Cs. Обнаружено резкое уменьшение энергии порога $h\nu_s$ до значения (1.40 ± 0.03) эВ при времени напыления цезия $t_{min} \sim 700$ с. Установлено, что соответствующая времени t_{min} доза Cs составляет $\sim 4.5 \cdot 10^{14}$ атом/см 2 . Данное покрытие соответствует ~ 0.5 монослоя цезия и, следовательно, находится в субмонослойном диапазоне. Определение поверхностной концентрации Cs на GaN(0001) проведено впервые. Этот результат позволяет вычислить цезиевые покрытия для всего диапазона, учитывая тот факт, что коэффициент прилипания Cs не изменяется в пределах монослоя [6]. Исследование спектров $I_s(h\nu)$ и $I_p(h\nu)$ показало, что они совпадают с точностью до оптических постоянных. Обнаружено также равенство фотоэмис-

сионных порогов $h\nu_s = h\nu_p$. Полученные результаты показывают, что в энергетической области ниже уровня вакуума на 1.4–3.2 эВ поверхностные состояния отсутствуют. Это соответствует ранее установленным данным [5, 6].

Изучение характера спектральных зависимостей $I_s(h\nu)$ во всем исследованном диапазоне цезиевых покрытий показало, что спектры вблизи порога подчиняются закону Фаулера: $I_s(h\nu) \sim (h\nu - h\nu_s)^2$. Хорошо известно, что данный закон справедлив только при фотоэмиссии из объема металла, а в случае полупроводников – при фотоэмиссии из квазиметаллической зоны поверхностных состояний, расположенной в запрещенной зоне на уровне Ферми [8]. В нашем случае закон Фаулера установлен для объемной фотоэмиссии $I_s(h\nu)$. Отметим, что GaN относится к широкозонным полупроводникам с шириной запрещенной зоны 3.4 эВ. Следовательно, фотоэмиссия при возбуждении в области прозрачности GaN не может быть вызвана возбуждением электронов валентной зоны. Это является принципиальным отличием от процессов фотоэмиссии для всех известных полупроводниковых фотокатодов с цезиевым покрытием, когда возбуждаются состояния валентной зоны.

Таким образом, обнаружено, что фотоэмиссия для системы Cs/GaN(0001) *n*-типа происходит из квазиметаллических объемных состояний, то есть наблюдается металлизация приповерхностной области ~ 20 нм образца GaN(0001). Напомним, что поверхностные состояния в запрещенной зоне для данной системы не обнаружены. Совокупность результатов можно объяснить возбуждением фотоэмиссии из зоны проводимости в случае появления в приповерхностной области GaN слоя вырожденного электронного газа, когда край зоны проводимости на поверхности расположен ниже уровня Ферми (рис.2). Металлизация в области изгиба зон обеспечивает резкое снижение порога фотоэмиссии таким образом, что возможным оказывается возбуждение электронов зоны проводимости GaN видимым светом из области прозрачности. При этом порог фотоэмиссии соответствует работе выхода $h\nu_s = \varphi$. Отметим также, что полученная нами минимальная величина фотоэмиссионного порога $h\nu_s \sim 1.4$ эВ практически совпадает со значением минимума работы выхода 1.35 эВ, которая определена для Cs/GaN(0001) *n*-типа при температуре 150 К [6]. Таким образом, установлено, что адсорбция Cs на поверхности GaN(0001) *n*-типа приводит к образованию слоя вырожденного электронного газа в области изгиба зон. Для поверхности GaN(0001) *p*-типа реализация аналогичной картины модификации электронных

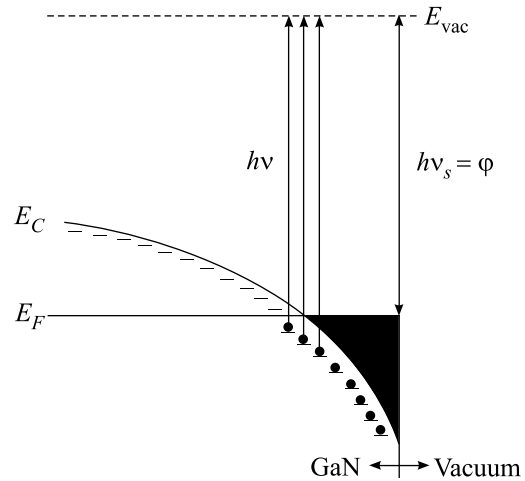


Рис.2. Схематическое изображение приповерхностного изгиба зоны проводимости GaN(0001) *n*-типа и наличие слоя вырожденного электронного газа, индуцированного адсорбцией Cs. Указаны свободные и заполненные поляронные состояния. Стрелками показаны оптические переходы при возбуждении фотоэмиссии

свойств поверхности при адсорбции Cs, по всей видимости, представляется маловероятной. Об этом свидетельствует гораздо большее значение минимальной работы выхода ~ 3.5 эВ для системы Cs/GaN(0001) *p*-типа [5]. Данный факт указывает, что для фотоэмиссионного процесса в последнем случае должно происходить традиционное возбуждение электронных состояний валентной зоны.

На рис.3 приведены спектры пороговой фотоэмиссии при различном времени напыления Cs. Характер спектров представляется крайне необычным. В спектрах фотоэмиссии обнаружено появление ярко выраженных осцилляций фототока. Установлено, что период осцилляций в спектре постоянен по энергии $\Delta \sim 0.07$ эВ и не изменяется при различных дозах адсорбированного цезия. Можно видеть, что глубина осцилляций в спектре $I_s(h\nu)$ увеличивается по мере уменьшения работы выхода. Следует подчеркнуть, что как сама фотоэмиссия, так и эффект осцилляций в спектрах фотоэмиссии обнаружены при возбуждении образца GaN в области прозрачности. Нам не известны более ранние факты наблюдения такого рода фотоэмиссии, а также наблюдения осцилляций в спектральных зависимостях фотоэмиссионного тока.

В качестве возможной природы появления осцилляций в фотоэмиссионных спектрах мы будем рассматривать прежде всего интерференцию света из области прозрачности, возникающей в плоскопараллельной пластине образца GaN. При этом фотоэмиссия из приповерхностного слоя вырожденного элек-

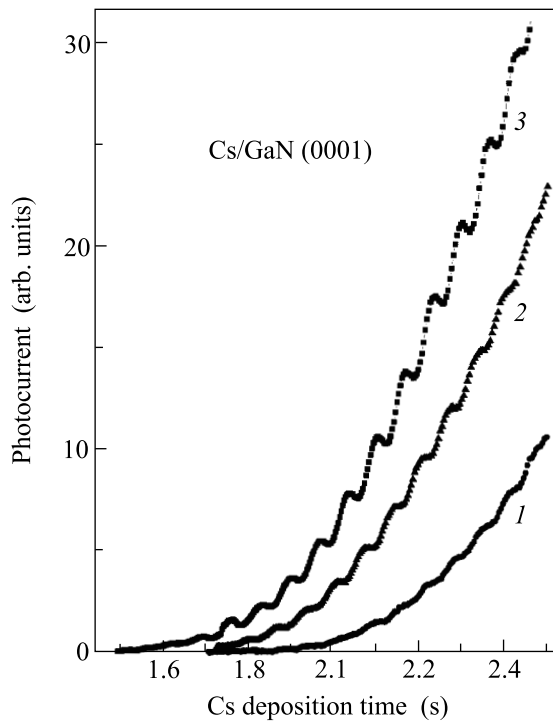


Рис.3. Спектры пороговой фотоэмиссии $I_s(h\nu)$ для различного времени напыления Cs на поверхность GaN(0001) n -типа: 1 – 300 s, 2 – 400 s, 3 – 700 s

тронного газа может возбуждаться светом $h\nu \geq \varphi$, который падает как со стороны вакуума, так и многократно со стороны плоскопараллельной пластины образца GaN (рис.4). В этом случае наблюдаемый пе-

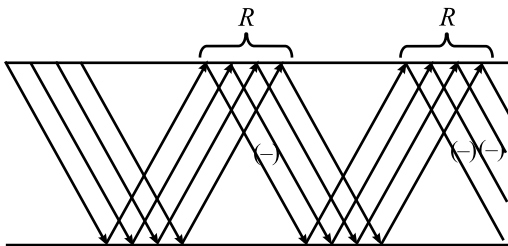


Рис.4. Схема отражений света в плоскопараллельной пластине GaN и комбинационного рассеяния света (R) при отражении от поверхности пластины. Знак (-) показывает однократное, (-) (-) – двукратное и т. д. комбинационное рассеяние с поглощением соответствующего числа квантов энергии полярона

риод осцилляций $\Delta \sim 0.07$ эВ соответствует оценке, сделанной для интерференции в плоскопараллельной пластине толщиной 4 мкм с учетом коэффициента преломления $n = 2.32$ в области используемого возбуждения GaN. Однако при таком подходе не находят объяснения два существенных факта. Во-первых, обнаружено, что фотоэмиссионные токи при возбужде-

нии светом в области прозрачности имеют неожиданно большую интенсивность, сравнимую, например, с фотоэмиссией из Cs/GaAs(100) при равенстве работы выхода. Во-вторых, наблюдается аномально большая амплитуда осцилляций, которая вблизи порога сравнима с интенсивностью фотоэмиссии. Эти факты требуют привлечения дополнительного механизма.

Рассмотрим появление осцилляций в фотоэмиссионных спектрах как результат некоторого резонансного эффекта. А именно, предположим совместное действие классической интерференции в схеме отражений света от плоскопараллельных поверхностей образца, с одной стороны, и комбинационного стоксового рассеяния света (КРС) при таких отражениях, с другой (рис.4). Мы будем предполагать наличие резонансного электронного КРС с поглощением света инфракрасного диапазона на хорошо определенных электронных уровнях с энергетическим зазором δ , близким к периоду осцилляций $\Delta \sim \delta$. При этом важным фактором является природа уровней, которые должны находиться в приповерхностной области изгиба зон. Отметим, что период осцилляций $\Delta \sim 0.07$ эВ оказывается хорошо соответствующим диапазону электрон-колебательных частот. Мы будем рассматривать в качестве δ разность энергий возбужденного и основного электрон-колебательного состояния полярона малого радиуса, локализованного в приповерхностной области изгиба зон. При этом можно полагать, что изгиб зоны проводимости у поверхности происходит с понижением энергии как для электронов, так и для электронных поляронов. В результате подобного изгиба зон концентрация электронных и поляронных состояний в приповерхностной области существенно увеличивается за счет направленного транспорта к поверхности полупроводника блоховских носителей тока и малых поляронов (рис.2). Этот процесс приводит к усилению фотоэмиссионного тока из приповерхностной области. Кроме того, поляроны, локализованные в приповерхностной области изгиба зон, будут возбуждаться при многократном отражении света (рис.4) в условиях резонансного электронного КРС в рамках принципа Франка–Кондона. Здесь при каждом последовательном отражении света от актуальной поверхности происходит квазирезонансное (по отношению к пикам интерференции) уменьшение его частоты. Именно благодаря электронному резонансному КРС на поляронных состояниях, которое обладает значительной вероятностью, интенсивность возбуждающего света оказывается достаточной для реализации процесса. При этом сам процесс КРС феноменологически соот-

ветствует его чисто колебательному аналогу [10]. В качестве промежуточных состояний поляронов в процессе КРС можно рассматривать делокализованные возбужденные состояния поляронной зоны, когда реализуется весьма слабая спектральная зависимость эффективного матричного элемента КРС. В результате совместного эффекта многолучевой интерференции света и резонансного электронного КРС с возбуждением хорошо локализованных поляронов в полосу делокализованных возбужденных поляронных состояний с энергией возбуждения $\delta \sim \Delta$ можно ожидать существенного увеличения амплитуды осцилляций в спектрах фотоэмиссии.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 01-02-16802 и гранта в рамках программы 1-1152 "Создание и исследование атомных структур" Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации.

1. M. Razeghi and A. Rogalski, J. Appl. Phys. Rev. **79**, 7433 (1996).
2. S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul et al., J. Appl. Phys. Rev. **86**, 1 (1999).
3. F. Machuca, Y. Sun, Z. Liu et al., J. Vac. Sci. Technol. **B18**, 3042 (2000).
4. M. Eyckeler, W. Mönch, T. U. Kampen et al., J. Vac. Sci. Technol. **B16**, 2224 (1998).
5. C. I. Wu and A. Kahn, J. Appl. Phys. **86**, 3209 (1999), Appl. Surf. Sci. **162-163**, 250 (2000).
6. T. U. Kampen, M. Eyckeler, and W. Mönch, Appl. Surf. Sci. **123/124**, 28 (1998).
7. G. V. Benemanskaya, D. V. Daineka, and G. E. Frank-Kamenetskaya, Surf. Rev. Lett. **5**, 91 (1998).
8. Г. В. Бенеманская, Д. В. Дайнека, Г. Э. Франк-Каме-нецкая, ЖЭТФ **119**, 342 (2001).
9. A. Liebsch, G. V. Benemanskaya, and M. N. Lapushkin, Surf. Sci. **302**, 303 (1994).
10. М. Кардона, в сб. *Рассеяние света в твердых телах*, под ред. М. Кардона, М.: Мир, 1979, с. 109.