Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 8, с. 513 – 517 

# Фотоэмиссия из *p*-GaAs(001) с неравновесными слоями цезия

*А. Г. Журавлев, М. Л. Савченко, А. Г. Паулиш, В. Л. Альперович*

*Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 22 августа 2013 г.

Экспериментально изучены зависимости тока фотоэмиссии и эффективного электронного сродства от величины субмонослойного цезиевого покрытия при адсорбции Cs на поверхности GaAs(001), а также кинетика фототока и сродства после выключения Cs источника, обусловленная релаксацией структуры неравновесного адсорбционного слоя. Обнаруженные особенности в зависимости фототока от Cs-покрытия связаны с немонотонным поведением поверхностного изгиба зон в системе Cs/GaAs(001). Установлено, что релаксационное уменьшение фототока при покрытиях менее половины монослоя обусловлено релаксацией изгиба зон, а рост фототока при больших покрытиях вызван релаксацией электронного сродства.

DOI: 10.7868/S0370274X13200046

Изучение неравновесных явлений, обусловленных адсорбцией (прилипанием, диффузией и аккомодацией) адатомов на поверхности полупроводников, представляет научный и практический интерес. Степень неравновесности и скорость прихода к квазиравновесному состоянию зависят от потока адатомов и температуры. Наблюдение на Ga-обогащенной поверхности Cs/GaAs(001) немонотонной дозовой зависимости и кинетики поверхностного изгиба зон $\varphi_S$ [1, 2] свидетельствует о том, что неравновесные явления играют существенную роль не только при низкой, но и при комнатной температуре ($T = 300$ K), при которой приготавливаются и используются $p$-GaAs(Cs,O)-фотокатоды. Поверхность таких фотокатодов "активирована" цезием и кислородом до состояния с эффективным отрицательным электронным сродством (ОЭС) $\chi^* = \chi - \varphi_S < 0$, где $\chi$ – "истинное" электронное сродство [3]. На первом этапе активирования, который состоит в нанесении цезия на чистую поверхность $p$-GaAs, при измерениях тока фотоэмиссии $I_{PE}$ на фиксированных длинах волн ранее наблюдались рост $I_{PE}$ благодаря цезий-индуцированному снижению электронного сродства $\chi$ в области Cs-покрытий $\theta < 0.5$ ML (где ML – монослой), максимум фототока при $\theta \approx 0.5$ ML, уменьшение $I_{PE}$ при $\theta > 0.5$ ML и релаксационное увеличение $I_{PE}(t)$ со временем после выключения цезиевого источника [4]. Причины падения фототока как функции Cs-покрытия $I_{PE}(\theta)$ при $\theta > 0.5$ ML и последующего релаксационного роста $I_{PE}(t)$ до сих пор не выяснены. Известно, что при покрытиях $\theta \sim 0.5$ ML на поверхности Cs/GaAs происходит структурный фазовый переход, который состоит в конденсации адатомов цезия в метастабильные двумерные кластеры с металлическим спектром электронных возбуждений [5–7]. Возможно, что замедление роста фототока при покрытиях около половины монослоя и его падение при $\theta > 0.5$ ML обусловлены эффектом деполяризации поверхностных цезий-индуцированных микродиполей при конденсации адатомов, а релаксационный рост фототока $I_{PE}(t)$ – структурной перестройкой или распадом метастабильных цезиевых кластеров. Измерение тока фотоэмиссии на фиксированной длине волны света не может дать ответ на вопрос о том, какие именно величины (сродство $\chi$, изгиб зон $\varphi_S$ или вероятность выхода электронов в вакуум), обусловливают изменения тока фотоэмиссии. Прояснить этот вопрос можно с помощью спектроскопии фотоотражения (ФО), позволяющей измерять величину изгиба зон [1, 8], а также спектроскопии тока фотоэмиссии, по спектральному порогу которой можно определить величину эффективного электронного сродства в сильнолегированном полупроводнике $p$-типа [3, 9]. Однако измерение спектров осложняется кинетикой фототока и сигнала ФО с характерными временами $t \sim 10$ мин и более [4, 10].

В работах [1, 2] был развит новый алгоритм измерения спектров фотоотражения. Он позволяет обнаружить "тонкую структуру" дозовой зависимости изгиба зон $\varphi_S(\theta)$, состоящую из нескольких максимумов и минимумов, при адсорбции цезия на Ga-обогащенную поверхность GaAs(001), а также измерить кинетику изгиба зон после выключения источника Cs. Вопросы о возможности проявления "тонкой структуры” зависимости изгиба зон в фотоэмиссии и причинах релаксационной кинетики фотоэмиссионного тока оставались открытыми. В данной работе предложенная в [1, 2] методика применялась к измерению спектров фотоэмиссии из GaAs в процессе нанесения Cs и последующей релаксации в адсорбционном слое. Это позволило изучить неравновесные явления при формировании субмонослойных цезиевых покрытий на As-обогащенной и Ga-обогащенной поверхностях GaAs(001) путем измерения дозовых и спектральных зависимостей тока фотоэмиссии.

Измерения проводились на эпитаксиальных слоях сильнолегированного $p$-GaAs(001) с концентрацией дырок $p \sim 7 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. Атомарно-чистые поверхности GaAs(001) с различным соотношением галлия и мышьяка в поверхностном слое приготавливались путем удаления оксидов в растворе HCl в изопропиловом спирте в атмосфере сухого азота, переноса в сверхвысоковакуумную (СВВ) установку без контакта с воздухом и последующего прогрева в вакууме [11]. Цезий наносился из тщательно обезгаженных прямонакальных диспенсеров, заполненных хроматом цезия. Все измерения проводились при комнатной температуре. Величина Cs-покрытия определялась с помощью калибровки, полученной ранее методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [12]. Наряду с традиционными измерениями дозовых ($I_{PE}(\theta)$) и релаксационных ($I_{PE}(t)$) зависимостей тока фотоэмиссии при фиксированных энергиях фотонов $\hbar\omega$ в процессе нанесения цезия на поверхность $p$-GaAs(001) и последующей релаксации адсорбционного слоя измерялись спектры фотоэмиссии $I_{PE}(\hbar\omega)$. Для этого при нанесении цезия и после выключения источника Cs проводилось непрерывное измерение тока фотоэмиссии как функции $\hbar\omega$ и времени. Спектры, соответствующие фиксированным моментам времени, определялись путем интерполяции полученного массива данных [2].

Для изучения влияния состава исходной поверхности GaAs(001) на фотоэмиссию в системе Cs/GaAs(001) на первом этапе работы были измерены дозовые зависимости и кинетика тока фотоэмиссии для фиксированных значений $\hbar\omega$ при адсорбции Cs на As-обогащенной и Ga-обогащенной поверхностях $p$-GaAs(001). При адсорбции на As-обогащенной поверхности мы наблюдали дозовые зависимости с одним максимумом при Cs-покрытии около половины монослоя, качественно похожие на известные из литературы [3, 4]. На Ga-обогащенной поверхности, полученной путем нанесения цезия и прогрева при температуре 560 °C [13], в зависимостях $I_{PE}(\theta)$ в области малых покрытий ($\theta < 0.5$ ML) обнаружены дополнительные особенности в виде “плеча” при $\theta \approx 0.2$ ML и максимума при $\theta \approx 0.3$ ML (рис. 1). Из рисунка 1 видно, что указанный макси-

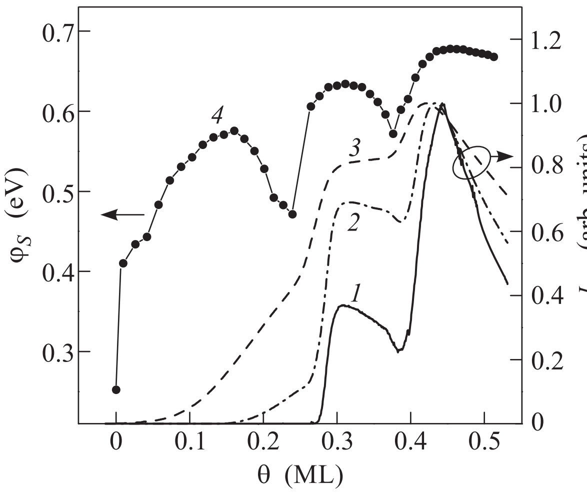


Рис. 1. Зависимости тока фотоэмиссии $I_{PE}$ (правая шкала, кривые *1–3*) и изгиба зон $\varphi_S$ (левая шкала, кривая *4* [1]) от Cs-покрытия $\theta$ при адсорбции на Ga-обогащенной поверхности GaAs(001). Кривые *1–3* соответствуют различным энергиям фотонов $\hbar\omega$ [эВ]: *1* – 1.8, *2* – 2.8, *3* – 4.4

мум проявляется более отчетливо при уменьшении энергии фотонов. Для сравнения на том же рисунке показана дозовая зависимость изгиба зон $\varphi_S(\theta)$, измеренная при адсорбции Cs на Ga-обогащенной поверхности GaAs(001), приготовленной тем же способом [1]. В области покрытий $\theta \leq 0.5$ ML в этой зависимости также проявляются особенности в виде нескольких максимумов и минимумов, которые предположительно обусловлены генерацией сложного квазидискретного спектра поверхностных состояний при упорядоченной адсорбции цезия на Ga-обогащенной поверхности GaAs(001) [1]. Видно, что положения особенностей в зависимостях $I_{PE}(\theta)$ и $\varphi_S(\theta)$ совпадают. При этом уменьшение $\varphi_S$, как и следовало ожидать, соответствует уменьшению скорости роста и даже падению тока фотоэмиссии. Такое соответствие свидетельствует о том, что дополнительные особенности в дозовых зависимостях тока фотоэмиссии обусловлены немонотонной дозовой зависимостью изгиба зон $\varphi_S(\theta)$.

Отметим, что дозовая зависимость тока фотоэмиссии $I_{PE}(\theta)$ с двумя максимумами наблюдалась ранее в работе [14] при адсорбции цезия на поверхность GaAs(001) с промежуточным между As-обогащенным и Ga-обогащенным составом. В отличие от [14] в наших экспериментах для промежуточных составов поверхности GaAs(001) наблюдались зависимости $I_{PE}(\theta)$ лишь с одним максимумом. Дополнительные особенности были обнаружены только для Ga-обогащенных поверхностей, приготовленных путем нанесения цезия и прогрева при относительно высоких температурах, начиная с $T \approx 540\,°C$. Причина различий формы дозовых зависимостей $I_{PE}(\theta)$, полученных в [14] и в настоящей работе, не вполне ясна. Возможно, она состоит в неоднородности состава и структуры поверхности, изучавшейся в работе [14]. Использованная нами методика приготовления чистых поверхностей GaAs(001) [11] обеспечивала воспроизводимость экспериментальных результатов, приведенных в данной работе.

На рис. 2 показаны дозовые зависимости $I_{PE}(\theta)$, измеренные при энергии фотонов $\hbar\omega = 1.8$ эВ для

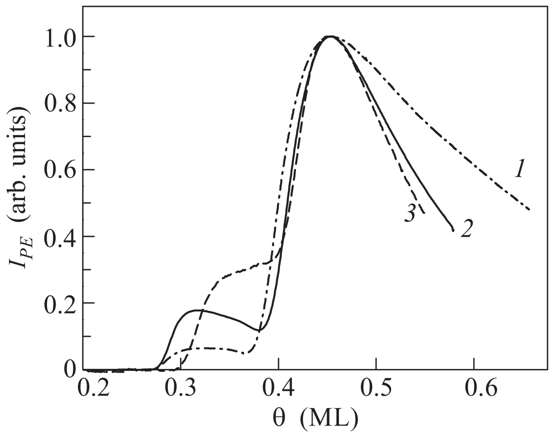


Рис. 2. Дозовые зависимости тока фотоэмиссии, измеренные для энергии фотонов $\hbar\omega = 1.8$ эВ для различных величин цезиевого потока [ML/ч]: *1* – 0.1, *2* – 0.4, *3* – 1.5. Для удобства сравнения формы зависимостей все кривые нормированы на амплитуду основного максимума

различных величин цезиевого потока. Видно, что величина потока существенно влияет на форму дозовых зависимостей тока фотоэмиссии, что свидетельствует о неравновесном характере системы Cs/GaAs(001). Дополнительные особенности в $I_{PE}(\theta)$, как и особенности в $\varphi_S(\theta)$ [2], проявляются более отчетливо при меньших потоках цезия, что соответствует меньшим отклонениям системы от равновесия.

Прямым доказательством неравновесного характера поверхности Cs/GaAs является наблюдение релаксационной кинетики изгиба зон [2] и тока фотоэмиссии, обусловленной переходом поверхности Cs/GaAs от неравновесного к квазиравновесному состоянию. На рис. 3 показаны зависимости $Y(t)$ квантового выхода тока фотоэмиссии от времени, изме-

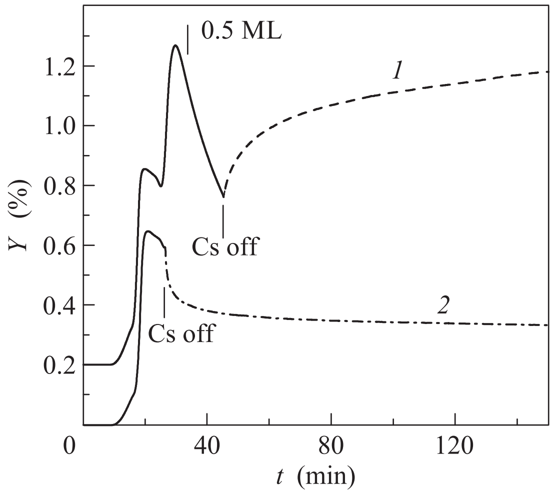


Рис. 3. Эволюция квантового выхода тока фотоэмиссии при адсорбции цезия и последующей релаксации в адсорбционном слое после выключения источника Cs в моменты времени $t = 42$ мин ($\theta \approx 0.6$ ML, кривая *1*) и $t = 25$ мин ($\theta \approx 0.35$ ML, кривая *2*). Энергия фотонов $\hbar\omega = 2.8$ эВ. Для удобства восприятия кривая *1* сдвинута вверх на 0.2%

ренные во время нанесения цезия и после выключения источника Cs при покрытиях 0.35 и 0.6 ML. Видно, что кинетика качественно различается для покрытий, больших и меньших половины монослоя. Для $\theta > 0.5$ ML, как и ранее [4], наблюдается релаксационный рост фототока со временем (кривая *1*). В то же время, для $\theta < 0.5$ ML мы наблюдаем релаксационное падение фототока (кривая *2*). В измеренной кинетике тока фотоэмиссии можно выделить "быструю" компоненту с характерными временами $\sim 3$–10 мин и существенно более "медленную" компоненту с временами $\sim 1$–10 ч и более. Измерения кинетики тока фотоэмиссии при различных давлениях остаточных газов в аналитической камере СВВ-установки показали, что быстрая кинетика не зависит от давления и обусловлена, по-видимому, процессами диффузии и аккомодации адатомов в адсорбционном слое, в то время как медленная компонента кинетики связана с влиянием остаточной атмосферы СВВ-камеры.

На рис. 4 релаксационная кинетика квантового выхода фотоэмиссии, измеренная при покрытиях, меньших и больших половины монослоя, сопоставлена с кинетикой изгиба зон $\varphi_S(t)$, полученной методом спектроскопии фотоотражения [2]. Сравнение зависимостей $Y(t)$ и $\varphi_S(t)$ показывает, что при малых покрытиях ($\theta < 0.5$ ML) падение $Y$ со временем обусловлено, по-видимому, ростом эффективного сродства за счет релаксационного уменьшения из-

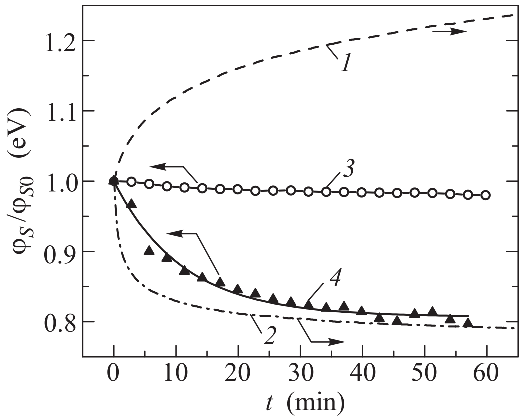


Рис. 4. Кинетика квантового выхода фотоэмиссии $Y(t)$ для $\hbar\omega = 2.8$ эВ (правая шкала, кривые *1* и *2*) и изгиба зон $\varphi_S(t)$ (левая шкала, кривые *3* и *4*). Кривые *2* и *4* отвечают $\theta = 0.35$ ML, а *1* и *3* – $\theta = 0.6$ ML. Изгиб зон $\varphi_S$ и квантовый выход $Y$ нормированы на значения $\varphi_{S0}$ и $Y_0$ соответственно, измеренные непосредственно перед выключением цезиевого источника

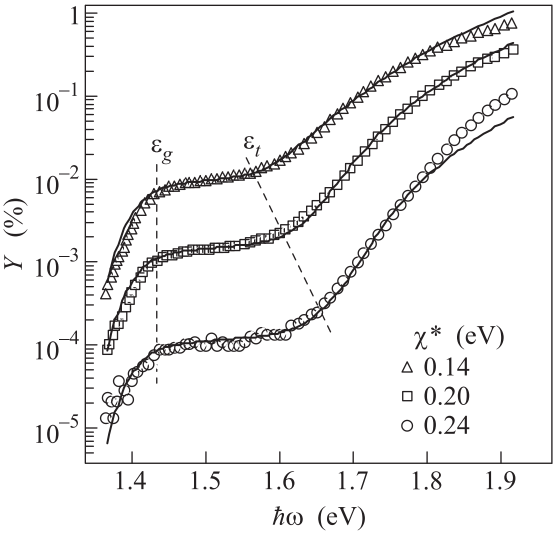


Рис. 5. Эволюция спектров квантового выхода фотоэмиссии при адсорбции цезия. Точки – эксперимент, сплошные линии – расчет. Штриховыми линиями обозначены порог фотоэмиссии для горячих электронов $\varepsilon_t$ и порог для термализованных электронов на ширине запрещенной зоны $\varepsilon_g$

гиба зон. Релаксационный рост $Y(t)$ при больших покрытиях не может быть объяснен изменением $\varphi_S$, поскольку, как видно из рис. 4, при $\theta = 0.6$ ML изгиб зон также уменьшается, хотя и гораздо слабее (на $\sim 2\%$ от начальной величины).

Для выяснения причины релаксационного роста тока фотоэмиссии при больших покрытиях ($\theta > 0.5$ ML), спектры квантового выхода фотоэмиссии $Y(\hbar\omega)$ были измерены при непрерывном нанесении цезия и последующей релаксации поверхности Cs/GaAs(001) с помощью методики измерения спектров систем с параметрами, меняющимися во времени [2]. На рис. 5 показана серия спектров фотоэмиссии $Y(\hbar\omega)$, измеренных при нанесении цезия на Ga-обогащенную поверхность GaAs(001). На поверхности Cs/GaAs эффективное сродство остается положительным ($\chi^* > 0$), и в спектрах $Y(\hbar\omega)$ наблюдается два порога [3, 9]. Высокоэнергетический порог $\varepsilon_t$ соответствует началу эмиссии "горячих" фотоэлектронов, рожденных светом с начальной энергией выше уровня вакуума. Низкоэнергетический порог на ширине запрещенной зоны GaAs $\varepsilon_g = 1.42$ эВ соответствует эмиссии из "максвелловского хвоста" функции распределения фотоэлектронов, рожденных светом ниже уровня вакуума вблизи дна зоны проводимости и термализованных вверх по энергии благодаря взаимодействию с фононами [15]. Для определения величины эффективного сродства $\chi^*$ измеренные спектры фотоэмиссии были сопоставлены с расчетом, учитывающим вклады "горячих" и "термализованных" электронов [3]. При расчете спектров учитывалась релаксация энергии фотоэлектронов при испускании оптических фононов и при конверсии тяжелых дырок в легкие [16, 17]. Из рис. 5 видно, что измеренные спектры хорошо совпадают с рассчитанными. При этом величина $\chi^*$ служила подгоночным параметром. Причины отклонений расчета от эксперимента при больших $\hbar\omega$ ($> 1.8$ эВ) не вполне ясны. Они могут быть связаны с недостаточно корректным учетом энергетической зависимости вероятности выхода электронов в вакуум в нашем расчете, с оптическими переходами из спин-отщепленной подзоны валентной зоны, а также с термализацией и эмиссией электронов через $L$-долину зоны проводимости [18, 19], которые в расчете не учитывались.

На рис. 6 показана эволюция эффективного сродства при нанесении цезия на Ga-обогащенную поверхность GaAs(001) и последующей релаксации после выключения источника цезия. Видно, что при нанесении цезия $\chi^*$ уменьшается в области малых покрытий ($\theta < 0.45$ ML), проходит через минимум при $\theta \approx 0.45$ ML, затем увеличивается на $\sim 0.1$ эВ и насыщается при $\theta \geq 0.7$ ML. Известно, что быстрое снижение сродства при малых покрытиях обусловлено формированием поверхностных цезий-индуцированных микродиполей, а замедление зависимости $\chi^*(\theta)$ – взаимной деполяризацией микродиполей при увеличении покрытия [20]. Рост $\chi^*$ при $\theta > 0.5$ ML может быть связан как с увеличением истинного сродства благодаря усилению эффек-

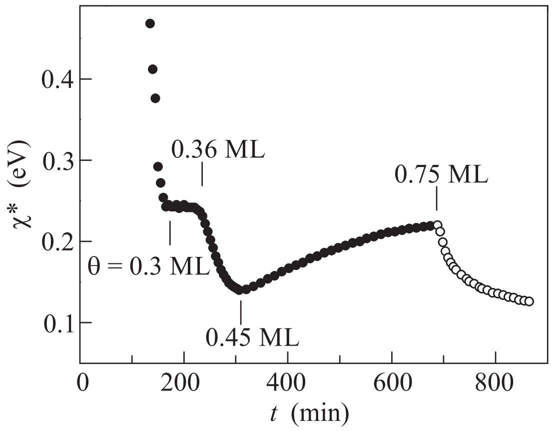


Рис. 6. Эволюция эффективного электронного сродства при нанесении цезия на Ga-обогащенную поверхность GaAs(001) (закрытые кружки) и последующей релаксации цезиевого слоя (открытые кружки)

та деполяризации при формировании двумерных цезиевых кластеров [6, 7], так и с уменьшением изгиба зон в этой области покрытий [1]. В области $\theta = (0.3-0.36)$ ML впервые воспроизводимо наблюдалась ступенька, где величина сродства практически не зависит от $\theta$. Ее существование, по-видимому, обусловлено взаимной компенсацией снижения истинного сродства и уменьшения изгиба зон.

После выключения источника Cs происходит релаксационное уменьшение эффективного сродства на величину $\approx 0.1$ эВ. Поскольку изгиб зон в этой области покрытий изменяется слабо, рост тока фотоэмиссии при релаксации системы Cs/GaAs(001), по-видимому, обусловлен релаксационным уменьшением истинного электронного сродства. Микроскопические причины наблюдаемой релаксации сродства неясны. Возможно, его уменьшение обусловлено увеличением среднего дипольного момента цезий-индуцированных микродиполей при структурной перестройке или распаде метастабильных цезиевых кластеров.

Таким образом, при адсорбции цезия на Ga-обогащенной поверхности GaAs(001) обнаружены новые особенности зависимостей $I_{PE}(\theta)$ тока фотоэмиссии от цезиевого покрытия, связанные с немонотонной дозовой зависимостью изгиба зон $\varphi_S(\theta)$. Изучена кинетика тока фотоэмиссии $I_{PE}(t)$, обусловленная релаксацией неравновесного цезиевого покрытия к квазиравновесному состоянию. Методами спектроскопии фотоотражения и квантового выхода фотоэмиссии, адаптированными для систем с параметрами, меняющимися во времени, показано, что релаксационное падение фототока при $\theta < 0.5$ ML вызвано уменьшением изгиба зон $\varphi_S(t)$, а релаксационный рост фототока при $\theta > 0.5$ ML обусловлен релаксационным уменьшением электронного сродства.

Работа поддержана РФФИ (грант # 11-02-00991) и Российской академией наук.

---


1. А. Г. Журавлев, В. Л. Альперович, Письма в ЖЭТФ **88**, 702 (2008).
2. A. G. Zhuravlev, H. E. Scheibler, A. S. Jaroshevich, and V. L. Alperovich, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 185801 (2010).
3. Р. Л. Белл, *Эмиттеры с отрицательным электронным сродством*, М.: Энергия, 1978.
4. D. L. Smith and D. A. Huchital, J. Appl. Phys. **43**, 2624 (1972).
5. N. J. DiNardo, T. M. Wong, and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **65**, 2177 (1990).
6. U. del Pennino, R. Companò, B. Salvarani, and C. Mariani, Surf. Sci. **409**, 258 (1998).
7. О. Е. Терещенко, А. Н. Литвинов, В. Л. Альперович, А. С. Терехов, Письма в ЖЭТФ **70**, 537 (1999).
8. V. L. Alperovich, A. G. Paulish, and A. S. Terekhov, Phys. Rev. B **50**, 5480 (1994).
9. В. И. Белиничер, А. Г. Паулиш, И. В. Рыженкова и др., ФТТ **32**, 1194 (1990).
10. S. Pastuszka, A. S. Terekhov, and A. Wolf, Appl. Surf. Sci. **99**, 361 (1996).
11. V. L. Alperovich, O. E. Tereshchenko, N. S. Rudaya et al., Appl. Surf. Sci. **235**, 249 (2004).
12. О. Е. Терещенко, В. Л. Альперович, А. С. Терехов, Письма в ЖЭТФ **79**, 163 (2004).
13. O. E. Tereshchenko, V. L. Alperovich, A. G. Zhuravlev et al., Phys. Rev. B **71**, 155315(7) (2005).
14. G. V. Benemanskaya, D. V. Daineka, and G. E. Frank-Kamenetskaya, Surf. Sci. **523**, 211 (2003).
15. J. W. Schwede, I. Bargatin, D. C. Riley et al., Nature Mater. **9**, 762 (2010).
16. В. Д. Дымников, В. И. Перель, ФТП **13**, 707 (1979).
17. М. И. Дьяконов, В. И. Перель, И. Н. Яссиевич, ФТП **11**, 1364 (1977).
18. Б. П. Захарченя, Д. Н. Мирлин, В. И. Перель, И. И. Решина, УФН **136**, 459 (1982).
19. В. Л. Альперович, А. Ф. Кравченко, Н. А. Паханов, А. С. Терехов, Письма в ЖЭТФ **28**, 551 (1978).
20. F. Bechstedt and M. Scheffler, Surf. Sci. Rep. **18**, 145 (1993).