

Энергетические распределения фотоэлектронов, эмитированных из $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$ с эффективным отрицательным электронным средством

А. А. Пахневич^{+,*}, В. В. Бакин⁺, А. В. Язьков*, Г. Э. Шайблер⁺, С. В. Шевелев⁺, О. Е. Терещенко^{+,*},
А. С. Ярошевич⁺, А. С. Терехов^{+,*}

⁺Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

^{*}Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 5 апреля 2004 г.

Изучены энергетические распределения фотоэлектронов, эмитированных в вакуум из валентной зоны и из локализованных состояний в запрещенной зоне $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$ с эффективным отрицательным электронным средством. Показано, что на низкоэнергетическом пороге внешнего фотоэффекта доминирующим механизмом фотоэмиссии является фототермическое возбуждение электронов из локализованных состояний в запрещенной зоне $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$, лежащих ниже уровня Ферми.

PACS: 67.57.Lm, 76.60.–k

Интерес к изучению широкозонных нитридов металлов третьей группы обусловлен их успешным применением для создания источников света, излучающих в сине-зеленой и ультрафиолетовой (УФ) областях спектра, мощных высокотемпературных СВЧ-приборов и фотоприемников УФ диапазона. Фотоприемниками с наибольшей детектирующей способностью и быстродействием, позволяющими детектировать одиночные фотоны, являются вакуумные фотоумножители и электронно-оптические преобразователи. Создание совершенных фотокатодов с эффективным отрицательным электронным средством (ЭОЭС) на основе соединений GaN и их применение в фотоприемниках УФ диапазона позволят решить важные научные и практические задачи. Принципиальная возможность создания эмиттеров с ЭОЭС на основе $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$ уже показана в [1]. Ведутся исследования атомной и электронной структур атомарно-чистых поверхностей GaN, а также их изменения при адсорбции цезия и кислорода [2, 3]. Тем не менее, до сих пор не изучались энергетические распределения электронов, эмитированных из $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$. Данные распределения содержат важную информацию о типах оптических переходов, формирующих внешний фотоэффект, о кинетических явлениях с участием термализованных и “горячих” неравновесных электронов, об электрон-фононном взаимодействии в полупроводнике. В частности, энергетическая ширина распределения электронов, измеренная при энергии фотонов $\hbar\omega \simeq \varepsilon_g$, с высокой точностью совпадает с величиной ЭОЭС, обозначаемой обычно как χ^* и

являющейся важнейшей характеристикой поверхности $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$. Величины χ^* , измеренные к настоящему времени разными авторами [3, 4], отличаются друг от друга в 3 раза, и причины этих различий не поняты.

В данной работе энергетические распределения, измеренные для поверхности $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$ с ЭОЭС, позволили разделить фотоэмиссионные переходы из валентной зоны и из локализованных состояний в запрещенной зоне, выявить фототермический механизм фотоэмиссии на длинноволновом пороге внешнего фотоэффекта, обосновать вероятную причину разброса величин χ^* , измеренных разными авторами.

Для экспериментов использовались легированные магнием слои $p\text{-GaN}$, выращенные МOC-гидридной эпитаксией на подложках из лейкосапфира с ориентацией (0001). Концентрация свободных дырок, измеренная с помощью эффекта Холла при комнатной температуре, равнялась $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для приготовления атомарно-чистой поверхности $p\text{-GaN}$ использовалась методика, хорошо зарекомендовавшая себя при работе с GaAs [5] и состоящая в следующем: окислы галлия химически удалялись с поверхности GaN обработкой раствором HCl в изопропиловом спирте [6]. После обработки, проводившейся в атмосфере чистого азота, гетероструктура крепилась на обезгаженный в вакууме молибденовый держатель, устанавливалась в герметичный транспортный контейнер с атмосферой N_2 и переносилась в нем либо в вакуумную камеру электронного спект-

рометра ADES-500 для изучения химического состава и атомной структуры поверхности методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и дифракции медленных электронов, либо в трехкамерную сверхвысоковакуумную установку для термоочистки, нанесения цезия и кислорода и встраивания в вакуумные фотодиоды. Фотодиоды использовались для измерения спектров квантовой эффективности $QE(\hbar\omega)$ фотокатодов p -GaN(Cs,O) и энергетических распределений $N_e(\varepsilon_{\parallel})$ эмитированных электронов по продольной энергии ε_{\parallel} .

Конструкция фотодиода состояла из цилиндрического корпуса из алюмооксидной керамики, на противоположных торцах которого герметично закреплены окно из лейкосапфира и p -GaN(Cs,O)-фотокатод диаметром 18 мм на молибденовом держателе. Между окном и фотокатодом установлена плоская медная сетка диаметром 18 мм с размерами ячеек 15×15 мкм и эффективной прозрачностью 0.44. Расстояние между сеткой и фотокатодом равнялось ~ 1 мм, что исключало краевые эффекты и обеспечивало достаточную однородность электрического поля в центральной области фотокатода. Медная сетка использовалась для приложения тянущего или тормозящего электрического поля при измерениях $QE(\hbar\omega)$ или $N_e(\varepsilon_{\parallel})$, соответственно. Финишная термическая очистка узлов фотодиода, нанесение слоя (Cs,O) на атомарно-чистую поверхность p -GaN для получения ЭОЭС, герметичное соединение держателя фотокатода с торцом корпуса через деформируемую индиевую прокладку проводились в вакууме $\sim 10^{-9}$ Па. Термоочистка фотокатода, обеспечивающая получение атомарно-чистой, структурно-упорядоченной поверхности GaN, проводилась при температуре 450–500 °С в течение 30 мин. После охлаждения полупроводника до комнатной температуры на его поверхность наносилось (Cs,O)-активирующее покрытие, обеспечивающее состояние с ЭОЭС. Максимальная квантовая эффективность фотокатода достигалась при нанесении на поверхность 0.7 монослоя цезия и около 0.01 монослоя кислорода.

Для измерения $QE(\hbar\omega)$ и $N_e(\varepsilon_{\parallel})$ использовалась установка, описанная ранее в [7]. В качестве источника света для измерений при $\hbar\omega \geq 3.6$ эВ использовалась дейтериевая лампа ДДС-30, а при $\hbar\omega < 3.6$ эВ – галогенная лампа КГМ-24-150. Спектральное разложение света осуществлялось монохроматором МДР-23. Для подавления влияния рассеянного коротковолнового излучения на точность измерений при $\hbar\omega \leq 3.6$ эВ использовался набор светофильтров. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Предварительные исследования, выполненные с помощью электронного спектрометра ADES-500, показали, что использование чистой N_2 -атмосферы при химической обработке, установке на держатель и переносе GaN-образцов в высоковакуумную камеру обеспечивает получение атомарно-чистой и упорядоченной поверхности GaN после ее прогрева при $T \geq 450$ °С [6]. Концентрации остаточного углерода и кислорода, измеренные методом РФЭС, не превышали 3–5% от монослоя. Дифракция электронов с энергией 70 ÷ 100 эВ свидетельствовала о получении упорядоченной поверхности со структурой (1×1) .

Для определения типов оптических переходов, приводящих к внешнему фотоэффекту, был измерен спектр квантовой эффективности p -GaN(Cs,O)-фотокатода. Результат измерения показан на рис.1. Из рисунка видно, что длинноволновая граница внеш-

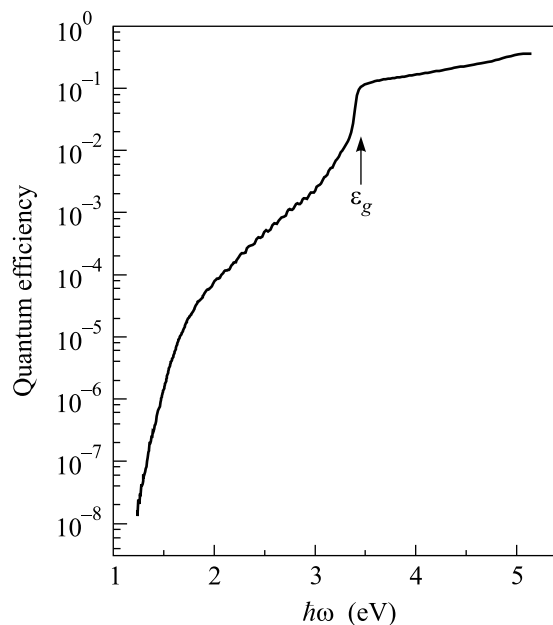


Рис.1. Спектральная зависимость квантовой эффективности p -GaN(Cs,O)-фотозмиттера

него фотоэффекта находится при пороговой энергии $\hbar\omega_{th} \simeq 1.3$ эВ. При $\hbar\omega > \hbar\omega_{th}$ наблюдается быстрый рост квантовой эффективности. Рост $QE(\hbar\omega)$ замедляется при $\hbar\omega \simeq 2$ эВ, а затем вновь ускоряется при $\hbar\omega \simeq \hbar\omega_g = 3.4$ эВ, когда включаются межзонные переходы из валентных подзон. При $\hbar\omega > 3.6$ эВ наблюдается увеличение квантовой эффективности в ~ 3 раза, обусловленное, в основном, увеличением эффективности “сбора” фотоэлектронов поверхностью эмиттера из-за уменьшения глубины поглощения света, а также увеличением доли “горячих”, нетермализованных фотоэлектронов, не потерявших до выхода

в вакуум своей кинетической энергии, полученной от фотонов. Максимальное значение $QE = 27\%$ было достигнуто при $\hbar\omega = 5.2$ эВ.

Внешний фотоэффект при $\hbar\omega < \hbar\omega_g$ в полупроводниках с ЭОЭС может быть обусловлен фотоэмиссией с заполненных поверхностных состояний, но в GaN, выращенном на лейкосапфире, он вызван, в основном, фотовозбуждением электронов с объемных уровней дефектов в запрещенной зоне. Дело в том, что нитрид галлия, выращенный на лейкосапфире, обладает высокой плотностью дефектов структуры, создающих электронные состояния в запрещенной зоне. Оптические переходы между заполненными состояниями, лежащими ниже уровня Ферми, и пустыми состояниями проявляются в спектрах поглощения GaN [8]. Протяженность хвоста зависимости $QE(\hbar\omega)$ при $\hbar\omega < \hbar\omega_g$ примерно совпадает с протяженностью хвостов поглощения.

Для получения информации о механизмах фотоэмиссии при $\hbar\omega < \hbar\omega_g$ были измерены энергетические распределения эмитированных электронов. Результаты представлены на рис.2. Для повышения отношения сигнал/шум измерения при $\hbar\omega = 1.17$ эВ,

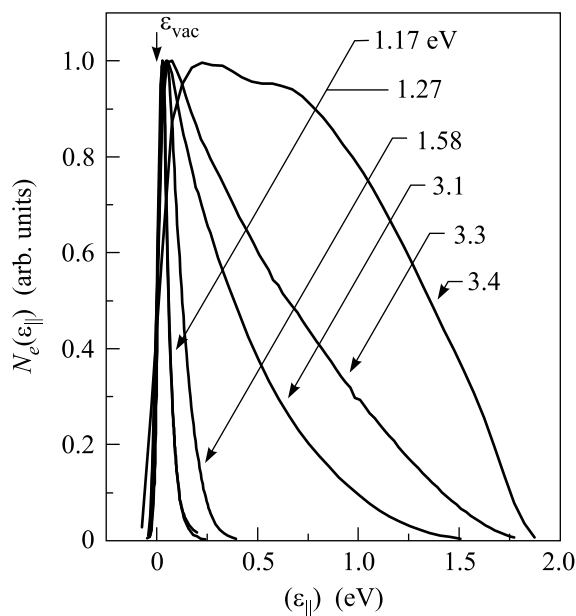


Рис.2. Распределения эмитированных электронов по продольной энергии, возбужденных светом с $\hbar\omega < \hbar\omega_g$

1.27 эВ и 1.58 эВ проводились с использованием лазеров мощностью излучения $\sim 10^{-2}$ Вт. Из рисунка видно, что форма распределений $N_e(\varepsilon_{||})$, измеренных при $\hbar\omega = 1.17$ эВ и 1.27 эВ, представляет собой узкий пик с шириной на полувысоте ~ 60 мэВ и не зависит от $\hbar\omega$. Положение низкоэнергетического крыла

этого пика, определяемого по максимуму производной $\partial N_e(\varepsilon_{||})/\partial \varepsilon_{||}$, мы полагали совпадающим с уровнем вакуума ε_{vac} . Независимость формы $N_e(\varepsilon_{||})$ от $\hbar\omega$ при $\hbar\omega \leq 1.27$ эВ объясняется тем, что при поглощении фотонов электроны возбуждаются в состоянии ниже уровня вакуума. Дополнительную энергию, необходимую для выхода в вакуум, электроны получают в результате поглощения фононов, то есть на низкоэнергетическом пороге внешнего фотоэффекта из *p*-GaN(Cs,O) с ЭОЭС доминирует двухступенчатый, фототермический, механизм фотоэмиссии. При увеличении $\hbar\omega$ до 1.58 эВ высокоэнергетическое крыло $N_e(\varepsilon_{||})$ смещается на ~ 0.15 эВ в сторону больших энергий. Это означает, что при данной $\hbar\omega$ начальная энергия фотоэлектронов превышает уровень вакуума на ~ 0.15 эВ, и, поэтому, в распределении эмитированных электронов по энергии появляются “горячие” электроны. Увеличение энергии фотонов до 3.30 эВ увеличивает протяженность высокоэнергетического крыла распределения $N_e(\varepsilon_{||})$ без качественных изменений его формы.

При дальнейшем увеличении $\hbar\omega$ всего на 0.1 эВ наблюдается качественное изменение формы $N_e(\varepsilon_{||})$, обусловленное включением внешнего фотоэффекта с участием межзонных переходов. Таким образом, минимальная энергия фотона, при которой появляется фотоэмиссия на межзонных переходах, действительно совпадает с ε_g , и это доказывает существование состояния с ЭОЭС на поверхности *p*-GaN(Cs,O). Отметим, что валентная зона гексагонального GaN состоит из трех подзон, расщепленных на ~ 20 мэВ [9], но разделить переходы из этих подзон мы не смогли. Форма $N_e(\varepsilon_{||})$ при дальнейшем увеличении $\hbar\omega \geq \varepsilon_g$ показана на рис.3. Видно, что три распределения, измеренные при $\hbar\omega = 3.40$ эВ, 3.50 эВ и 3.60 эВ, совпадают друг с другом в пределах погрешности эксперимента. Независимость $N_e(\varepsilon_{||})$ от $\hbar\omega$ при $\hbar\omega \simeq \varepsilon_g$ еще раз доказывает существование состояния ЭОЭС на поверхности, при котором небольшие изменения начальной энергии возбужденных в объеме полупроводника фотоэлектронов из-за изменения $\hbar\omega$ нивелируются до их выхода в вакуум в результате термализации. Поэтому форма высокоэнергетического крыла $N_e(\varepsilon_{||})$ в значительной мере определяется максвелловским распределением термализованных электронов в квазинейтральном объеме полупроводника. Крыло $N_e(\varepsilon_{||})$ выходило на экспоненту с наклоном ~ 40 мэВ, начиная с $\varepsilon_{||} \simeq 1.7$ эВ. Это значение энергии принималось нами за положение дна зоны проводимости ε_c^b в объеме полупроводника. Отличие наклона крыла $N_e(\varepsilon_{||})$ от $kT = 26$ мэВ мы связываем с его уширением, обусловленным, в основном, не-

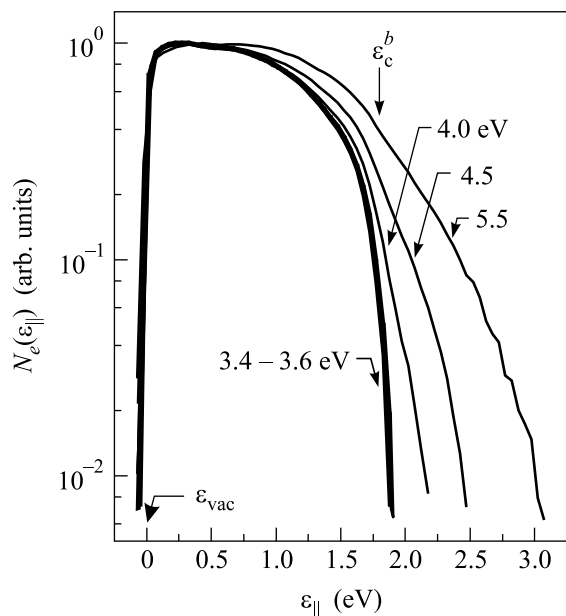


Рис.3. Распределения эмитированных электронов, возбужденных светом с $\hbar\omega \geq \hbar\omega_g$, по продольной энергии

большими изменениями начального положения уровня вакуума по поверхности эмиттера. Поскольку величина ε_c^b , отсчитанная от ε_{vac} , по определению совпадает с $|\chi^*|$, то измерение $N_e(\varepsilon_{||})$ является наиболее прямым и достоверным методом измерения этой величины.

Из рис.3 следует, что при увеличении $\hbar\omega$ до 4.00 эВ протяженность высокоэнергетического крыла $N_e(\varepsilon_{||})$ возрастает и достигает ~ 1.25 эВ при $\hbar\omega = 5.5$ эВ. Возрастание протяженности крыла обусловлено увеличением доли “горячих” электронов, не успевших полностью потерять избыточную кинетическую энергию до момента выхода в вакуум.

Полученные нами результаты позволяют уточнить параметры энергетической диаграммы интерфейса $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})\text{-вакуум}$, показанной на рис.4. Ее построение проводилось следующим образом. Измерения изменения работы выхода φ_{th} при нанесении 0.5 ML Cs до максимума QE, выполненные нами методом Андерсона в ADES-500, показали $\Delta\varphi_{th} = 2.5$ эВ. Одновременно методом РФЭС была установлена неизменность энергетического положения основных уровней GaN, свидетельствующая о неизменности изгиба зон. Следовательно, измеренное $\Delta\varphi_{th}$ обусловлено изменением только электронного сродства χ^0 чистой поверхности GaN. При активировании фотокатода до максимального значения QE использовалось более “толстое” покрытие из 0.7 ML цезия и 0.01 ML кислорода, приводившее, по оценке, к снижению χ^0 на 2.6 эВ. Взяв из литературы [3, 4] зна-

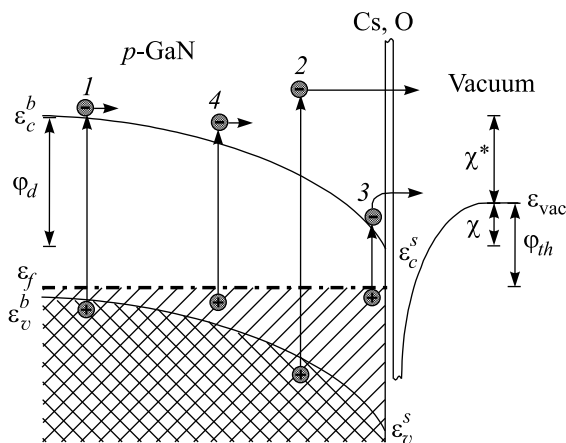


Рис.4. Энергетическая диаграмма границы раздела $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})\text{-вакуум}$; ε_v – потолок валентной зоны, ε_c – дно зоны проводимости, ε_f – уровень Ферми, ε_{vac} – уровень вакуума; 1 – электроны, возбуждаемые светом, с $\hbar\omega \simeq \hbar\omega_g$; 2 – “горячие” фотоэлектроны, возбуждаемые светом, с $\hbar\omega > \hbar\omega_g$; 3 – электроны, возбуждаемые светом, с $\hbar\omega \simeq \varphi_{th}$; 4 – “горячие” электроны, возбуждаемые светом из состояний с $\varepsilon_v < \varepsilon < \varepsilon_f$

чение $\chi^0 = 3.3$ эВ, получаем, что после нанесения (Cs,O) в нашем случае истинное электронное сродство χ активированной поверхности $p\text{-GaN}$ положительно и равно 0.7 эВ. Работа выхода φ_{th} поверхности $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$ была определена фотоэлектрическим методом по результатам рис.2. Независимость формы $N_e(\varepsilon_{||})$ от $\hbar\omega$ при $\hbar\omega \leq 1.27$ эВ означает, что $\varphi_{th} \geq 1.27$ эВ. В то же время, при $\hbar\omega = 1.58$ эВ в распределении $N_e(\varepsilon_{||})$ появились “горячие” электроны с энергией, превышающей на ~ 0.15 эВ энергию электронов в максвелловском хвосте. Следовательно, величина φ_{th} превышает 1.27 эВ, но меньше 1.58 эВ приблизительно на 0.15 эВ, то есть примерно равна 1.4 эВ. Вычитая из φ_{th} значение χ , получим, что дно зоны проводимости на поверхности ε_c^s отстоит от энергии Ферми ε_f на 0.7 эВ. Приповерхностный изгиб зон φ_d может быть определен двумя способами. Из рис.4 следует, что $\varphi_d = \chi + |\chi^*|$. Подставив в это выражение величину $|\chi^*| = 1.7$ эВ, получим $\varphi_d = 2.4$ эВ. В то же время, φ_d может быть определена из соотношения $\varphi_d = \varepsilon_g - \varepsilon_c^s - \varepsilon_f$, где ε_f отсчитана от потолка валентной зоны в квазинейтральном объеме полупроводника. Подставив в это выражение $\varepsilon_g = 3.4$ эВ [9] и $\varepsilon_f = 0.3$ эВ [1] для GaN, легированного Mg до концентрации $p \simeq 10^{17}$ см $^{-3}$, получим $\varphi_d = 2.4$ эВ.

Интересно сопоставить полученные данные с результатами предыдущих исследований [3, 4], полученных другими методами. Для удобства сопоставления результаты сведены в таблицу.

Параметры энергетической диаграммы интерфейса $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$ -вакуум

χ^0 , эВ	$\Delta\chi$, эВ	χ , эВ	$ \chi^*$], эВ	$\Delta\varphi_d$, эВ	φ_d , эВ	Покрытие	Температура	Источник
3.35	2.3	1.0	2.1	0(Cs)	3.1	Cs	150 К	[4]
3.3	2.8	0.5	0.7	+0.2(Cs) -0.4(O ₂)	1.2	O+Cs	RT	[3]
3.3	2.6	0.7	1.7	0(Cs)	2.4	Cs+(Cs,O)	RT	данная работа

Примечание: χ^0 – электронное сродство чистой поверхности GaN, $\Delta\chi$ – снижение сродства при активировании, χ – электронное сродство активированной поверхности, χ^* – эффективное электронное сродство активированной поверхности, $\Delta\varphi_d$ – изменение величины изгиба зон при активировании, φ_d – величина изгиба зон активированной поверхности.

Из таблицы видно, что различия величин χ^* , полученных разными авторами, весьма велики и превышают возможные погрешности измерений. Определенный вклад в разброс величин χ^* дают значения $\Delta\chi$, различие которых в разных экспериментах могут быть связаны с различиями в составах, способах и температуре нанесения активирующего покрытия. Тем не менее, главной причиной разброса χ^* является разброс величин приповерхностного изгиба зон. Отметим и то, что в [4], как и в наших экспериментах, изгиб зон не изменялся при адсорбции цезия, в то время как в [3] изгиб зон увеличивался при адсорбции цезия и уменьшался при адсорбции кислорода. Независимость φ_d от адсорбированного цезия прямо указывает на то, что исходный заряд поверхности много больше дополнительного заряда, приносимого на поверхность GaN цезием. В то же время, существенно меньшее значение φ_d и его “правильные” изменения при адсорбции электроположительного цезия свидетельствуют о существенно меньшей плотности заряда на исходной поверхности образца GaN, исследованном в [3]. В этой работе для получения атомарно-чистой поверхности использовались ионная бомбардировка с последующим отжигом в вакууме при 900 °С, приводящие к высокой плотности поверхностных состояний. В наших экспериментах, как и в [4], использовались более “деликатные” методики приготовления чистой поверхности GaN. Поэтому представляется маловероятным, что существенно большие, чем в [3], изгибы зон и их независимость от адсорбции электроположительного цезия можно объяснить значительно более высокой плотностью заряженных дефектов поверхности. Более естественно предположить, что большие изгибы зон в [4] и в наших экспериментах обусловлены высокой напряженностью электрического поля, обусловленной пьезоэффектом в напряженных слоях GaN, выращенного на Al₂O₃. В нитриде галлия, выращенном на SiC, использованном в [3], остаточные напряжения и пьезополе существенно меньше из-за лучшего согласования постоянных решеток и коэффициентов тер-

мического расширения в структуре GaN/SiC. В результате пьезополе, по-видимому, не влияет на φ_d , величина φ_d меньше, и зависит от знака и величины заряда на собственных состояниях поверхности и на состояниях, индуцированных адсорбцией.

Таким образом, в данной работе измерены энергетические распределения фотоэлектронов, эмитированных из локализованных дефектных и зонных состояний $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$ с эффективным отрицательным электронным сродством, определены основные закономерности и механизмы фотоэмиссии в различных участках спектра, получены данные, свидетельствующие о значительном влиянии пьезоэффекта в напряженном GaN на изгиб зон и эффективное отрицательное электронное сродство в этом материале.

Авторы благодарят В. В. Лундина, Е. Е. Заварина и А. И. Бесюлькина из Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН за предоставленные слои GaN и Российский фонд фундаментальных исследований (грант # 04-02-16639) за частичную поддержку этой работы.

1. F. Machuca, Y. Sub, Z. Liu et al., J. Vac. Sci. Technol. **B17**, 3042 (2000).
2. R. W. Hunt, L. Vanzetti, T. Castro et al., Physica **B185**, 415 (1993).
3. C. I. Wu, A. Kahn et al., J. Appl. Phys. **86**, 3209 (1999).
4. M. Eyckeler, W. Mönch, T. U. Kampen et al., J. Vac. Sci. Technol. **B16**, 2224 (1998).
5. О. Е. Терешченко, С. И. Чикичев, А. С. Терехов et al., J. Vac. Sci. Technol. **A17**, 2655 (1999).
6. О. Е. Терешченко, Г. Э. Шайблер, А. С. Ярошевич и др., ФТТ, принята к печати.
7. В. В. Бакин, А. А. Пахневич, С. Н. Косолобов и др., Письма в ЖЭТФ **77**, 197 (2003).
8. O. Ambacher, W. Rieger, P. Ansmann et al., Solid State Communs. **97**, 365 (1996).
9. B. Monemar, *Optical properties of GaN, Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, 1998, p. 50.