

Энергетический порог Cs-индуцированной хемосорбции кислорода на поверхности GaAs(Cs, O)

К. В. Торопецкий, О. Е. Терещенко, А. С. Терехов

Институт физики полупроводников Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 20 августа 2008 г.

Экспериментально установлено, что вероятность Cs-индуцированной хемосорбции кислорода на поверхности p -GaAs(Cs,O) близка к единице только тогда, когда работа выхода полупроводника не превышает $\sim 3.1 \pm 0.1$ эВ. Измеренное положение энергетического порога адсорбции соответствует, по-видимому, энергии незаполненного уровня антисвязывающей $2\pi^*$ -орбитали молекулы O_2 , находящейся в преадсорбционном состоянии на поверхности полупроводника.

PACS: 29.30.Dn, 33.15.Fm, 65.40.Gh, 68.43.Mn, 68.47.Fg, 81.05.Ea

Много лет назад было установлено, что при комнатной температуре вероятность адсорбции молекулы кислорода при ее столкновении с атомарно-чистой поверхностью GaAs не превышает 10^{-9} – 10^{-6} [1] и возрастает до величины порядка единицы, если на поверхность полупроводника предварительно нанести монослой цезия [2]. Это интересное явление давно используется при изготовлении фотоэмиттеров с эффективным отрицательным электронным сродством, но до сих пор до не имеет доказательного объяснения. Из экспериментов известно [3], что при адсорбции на цезированную поверхность полупроводника молекула кислорода диссоциирует. Поскольку энергия связи свободной молекулы O_2 превышает 5 эВ [4], то ее диссоциация при комнатной температуре может быть объяснена только значительным снижением “прочности” межатомной связи при столкновении молекулы с поверхностью GaAs(Cs). Согласно существующей модели Cs-индуцированной адсорбции [4–6], энергия связи молекулы O_2 снижается из-за того, что во время столкновения с поверхностью на частично заполненную антисвязывающую $2\pi^*$ -орбиталь молекулы из полупроводника “успевают” последовательно перейти два “недостающих” электрона. Заполнение антисвязывающей орбитали электронами усиливает кулоновское отталкивание атомов, в результате чего молекула кислорода становится нестабильной и распадается, а одиночные атомы встраиваются в кристаллическую структуру поверхности. Авторы [4] предполагали, что вероятность перехода электронов на антисвязывающую орбиталь контролируется относительным положением уровня Ферми E_F на поверхности полупроводника и незаполненных состояний $2\pi^*$ -орбитали молекулы кислорода. У сво-

бодной молекулы O_2 в основном (триплетном) состоянии эти уровни расположены на ~ 0.4 эВ [5] ниже уровня вакуума. Уровень Ферми на атомарно чистой поверхности GaAs расположен ниже уровня вакуума на ~ 5 эВ и поэтому переход электронов из полупроводника на молекулу кислорода энергетически невозможен. Нанесение цезия уменьшает работу выхода поверхности полупроводника, и при некотором ее значении Φ^{th} уровень Ферми оказывается выше незаполненных уровней $2\pi^*$ -орбитали молекулы кислорода в преадсорбционном состоянии. При таком относительном положении уровней вероятность перехода электрона из заполненных поверхностных состояний на незаполненные состояния антисвязывающей орбитали резко возрастает, благодаря чему в момент столкновения с поверхностью полупроводника молекула заряжается, превращаясь в ион O_2^- . Зарядка молекулы увеличивает энергию ее связи с поверхностью и изменяет энергетическое положение последнего незаполненного уровня $2\pi^*$ -орбитали. Положение этого уровня для свободного молекулярного иона оказывается на ~ 5 эВ [5] выше уровня вакуума, так что захват электрона на него невозможен. Для иона O_2^- вблизи поверхности это может быть не так: соответствующие расчеты, выполненные, правда, только для Si(Cs) [5], показали, что учет притяжения молекулярного иона к поверхности понижает энергию уровня последнего незаполненного состояния $2\pi^*$ -орбитали иона O_2^- на поверхности полупроводника ниже уровня вакуума, так что захват второго электрона и последующая диссоциация двухзарядного иона O_2^{2-} становятся возможными. Проверка пригодности данной модели для описания Cs-индуцированной хемосорбции кислорода на кремнии

выявила качественные противоречия между теорией и экспериментом [6]. Эксперименты показали [6], что для теоретического описания данной системы необходим учет особенностей локального взаимодействия молекулы кислорода с кремнием в окрестности одиночного атома цезия.

В данной работе мы изучили Cs-индуцированную хемосорбцию кислорода на поверхности GaAs(Cs) и показали, что при цезиевых покрытиях, меньших 0.5 монослоя (ML), экспериментальные результаты хорошо описываются моделью [4]: “включение” хемосорбции кислорода при снижении работы выхода поверхности GaAs в результате адсорбции цезия и ее “выключение” при повышении работы выхода поверхности GaAs(Cs,O) в результате адсорбции кислорода происходят при одной и той же работе выхода поверхности, равной ~ 3.1 эВ, а количество адсорбированного кислорода нелинейно зависит от плотности цезиевого покрытия.

Изучение Cs-индуцированной адсорбции кислорода на поверхность GaAs проводилось в многокамерной сверхвысоковакуумной установке для анализа поверхности ADES-500. Базовое давление P_0 в аналитической камере установки определялось водородом и не превышало $5 \cdot 10^{-8}$ Па. В экспериментах использовались эпитаксиальные слои p -GaAs(001), легированные цинком до концентрации $5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$. Исходная атомарно чистая Ga-стабилизированная поверхность GaAs с реконструкцией (4 \times 2) готовилась по методике, описанной в [7]. Для нанесения Cs и O $_2$ использовались стандартные источники на основе хромата цезия и пероксида бария, соответственно, нагреваемые прямым пропусканием тока. Цезиевое покрытие θ_{Cs} измерялось методом РФЭС в долях монослоя (ML) по интегральной интенсивности Cs3d-линии. Чувствительность рентгеновского спектрометра калибровалась по цезиевому покрытию $\theta_{Cs} = 0.5$ ML, при котором достигалось минимальное значение работы выхода поверхности GaAs(Cs) [8]. Величины θ_{Cs} в наших экспериментах изменялись от нуля до 0.5 ML, поскольку только в этом интервале работа выхода поверхности монотонно уменьшается при увеличении цезиевого покрытия и монотонно увеличивается при адсорбции кислорода [1]. Адсорбция кислорода проводилась при давлении $P_{O_x} = (1-2) \cdot 10^{-7}$ Па, которое вычислялось вычитанием базового давления из полного давления P_{tot} в камере при “напуске” кислорода. Доза кислорода D_{O_x} измерялась в лэнгмюрах (L) и вычислялась как $D_{O_x} = (P_{tot} - P_0) \times \tau$. Количество адсорбированного кислорода θ_{O_x} измерялось методом РФЭС в относительных единицах по интегральной интен-

сивности O1s-линии. Работа выхода Φ поверхности GaAs(Cs,O) измерялась по положению низкоэнергетической границы энергетического распределения вторичных электронов в соответствии с методикой, описанной в работе [9]. При измерениях РФЭС Cs3d и O1s-линий и распределений вторичных электронов фотоэмиссия возбуждалась монохроматизированным излучением линии Al K α . Эксперименты проводились при комнатной температуре.

После приготовления атомарно-чистой поверхности GaAs на нее наносился цезий и измерялась величина θ_{Cs} . Затем включался источник кислорода, и в течение времени τ происходила его адсорбция на поверхность образца. После набора дозы источника кислорода выключался и после снижения давления в камере до P_0 проводилось измерение количества кислорода θ_{O_x} , адсорбированного на поверхности GaAs(Cs). Циклы адсорбции кислорода и измерения его количества на поверхности при данной θ_{Cs} повторялись несколько раз. Таким образом, измерялась зависимость θ_{O_x} от D_{O_x} на образце с определенным цезиевым покрытием. После завершения измерения дозовой зависимости для данной θ_{Cs} , использованный образец заменялся на новый и измерялась дозовая зависимость для другого цезиевого покрытия. Использование нового образца обеспечивало идентичность исходных свойств атомарно-чистой поверхности GaAs. Измерения дозовых зависимостей были выполнены на пяти образцах GaAs с цезиевыми покрытиями в интервале $0 \leq \theta_{Cs} \leq 0.5$ ML. Результаты измерений приведены на рис.1. Из ри-

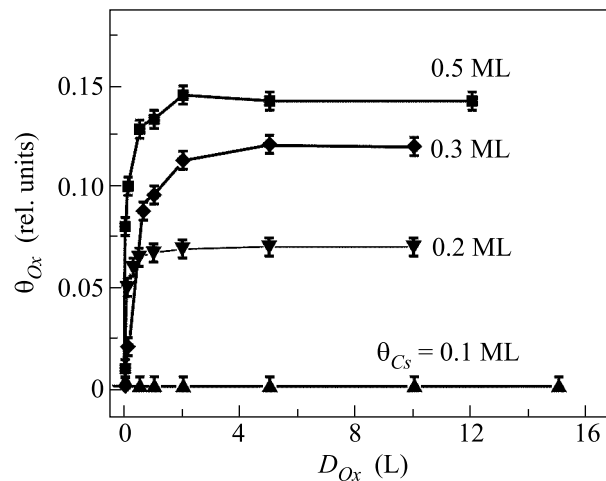


Рис.1. Зависимость количества кислорода на поверхности GaAs(Cs) от дозы D_{O_x} при $0.1 \leq \theta_{Cs} \leq 0.5$ ML

сунка видно, что в отсутствие цезия ($\theta_{Cs} = 0$) и при $\theta_{Cs} = 0.1$ ML кислород на поверхности GaAs(Cs) не

адсорбируется в пределах чувствительности РФЭС, вплоть до $D_{O_x} \sim 15$ L. Видно также, что на образцах с $\theta_{Cs} \geq 0.2$ ML адсорбция кислорода происходит, и измеренные дозовые зависимости показывают следующие закономерности. При $D_{O_x} \leq 1$ L увеличение дозы сопровождается быстрым ростом количества адсорбированного кислорода, но, начиная с дозы $D_{O_x} \sim 2$ L, адсорбция кислорода прекращается. Видно также, что коэффициент прилипания кислорода к поверхности GaAs(Cs), пропорциональный наклону зависимости θ_{O_x} от дозы, в пределах точности наших измерений не зависит от θ_{Cs} . С другой стороны, максимальная величина кислородного покрытия $\theta_{O_x}^{sat}$, достигаемая при $D_{O_x} > 2$ L, зависит от величины цезиевого покрытия. Обработав данные рис.1, мы построили зависимость $\theta_{O_x}^{sat}$ от θ_{Cs} , приведенную на рис.2. Видно, что эта зависимость по-

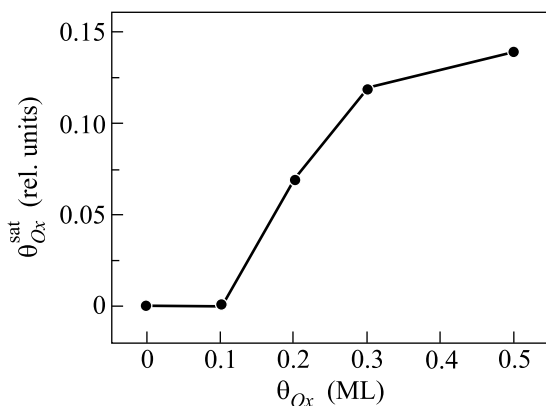


Рис.2. Зависимость предельного количества кислорода, адсорбированного на поверхности GaAs(Cs,O), от θ_{Cs}

казывает порог адсорбции кислорода на поверхности GaAs(Cs) в окрестности $\theta_{Cs} \sim 0.1$ ML и сублинейный рост $\theta_{O_x}^{sat}$ при увеличении покрытия. Поскольку адсорбция цезия при $\theta_{Cs} \leq 0.5$ ML снижает работу выхода полупроводника, а последующая адсорбция кислорода вновь ее увеличивает [1], то наблюдаемые Cs-индуцированные “включение” адсорбции кислорода и ее “выключение” в результате адсорбции некоторого количества кислорода хорошо объясняются в рамках теоретической модели, разработанной в [4].

Для дополнительного подтверждения применимости модели [4] для описания GaAs(Cs,O) были проведены измерения работы выхода поверхности в зависимости от количеств адсорбированных цезия и кислорода. Результаты этих измерений приведены на рис.3. Видно, что после нанесения ~ 0.1 ML цезия работа выхода поверхности понизилась от исходного значения, равного 4.5 эВ [10, 11], до значения ~ 3.1 эВ.

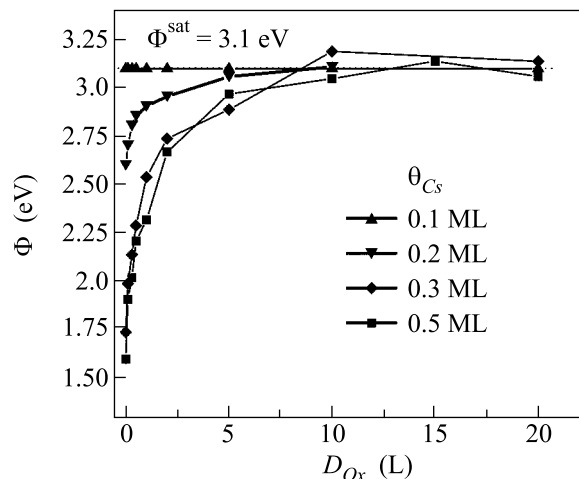


Рис.3. Зависимость работы выхода поверхности GaAs(Cs,O) от дозы D_{O_x}

Видно также, что экспозиция этого образца в кислороде не изменяет работу выхода поверхности вплоть до $D_{O_x} = 20$ L. Постоянство работы выхода поверхности GaAs(Cs) в атмосфере кислорода подтверждают данные рис.1, согласно которым при покрытии $\theta_{Cs} = 0.1$ ML кислород на GaAs(Cs) не адсорбируется. Заменяя образец на новый, мы нанесли на него ~ 0.2 ML цезия. Работа выхода поверхности понизилась до ~ 2.6 эВ. Из рис.3 видно, что при последующей экспозиции этой поверхности в кислороде работа выхода GaAs(Cs) увеличивается с ростом дозы и насыщается при достижении значения Φ^{sat} , близкого к ~ 3.1 эВ. Аналогичные измерения, выполненные на новых образцах при покрытиях $\theta_{Cs} \sim 0.3$ ML и $\theta_{Cs} \sim 0.5$ ML привели к тем же результатам: экспозиция поверхности GaAs(Cs) в кислороде сопровождалась увеличением работы выхода, прекращающимся при приближении Φ к Φ^{sat} . Таким образом, измеренные зависимости работы выхода поверхности GaAs(Cs, O) от плотности цезиевого покрытия и дозы кислорода показали, что “включение” адсорбции кислорода при увеличении цезиевого покрытия и ее “выключение” при увеличении количества адсорбированного кислорода происходят при одинаковых значениях работы выхода поверхности Φ^{th} , примерно равных ~ 3.1 эВ.

Обобщив полученные результаты, мы пришли к выводу, что Cs-индуцированная адсорбция кислорода на поверхности GaAs(Cs) имеет, в отличие от Si(Cs), нелокальный характер, контролируется работой выхода поверхности и полностью описывается предложенной в [4] моделью. Измеренное значение Φ^{th} соответствует, по нашему мнению, энергетическому положению незаполненных уровней $2\pi^*$

орбитали молекулы O_2 в преадсорбционном состоянии на поверхности полупроводника.

Необходимо отметить и некоторую “нестыковку” полученных результатов, причина которой нам пока непонятна. “Нестыковка” состоит в том, что дозовые зависимости на рис.1, измеренные методом РФЭС, показывают насыщение адсорбции кислорода при дозе $\sim 2L$, в то время как дозовые зависимости работы выхода поверхности на рис.3 насыщаются при больших дозах кислорода, причем доза насыщения возрастает с увеличением величины цезиевого покрытия. Причина наблюдаемых различий формы дозовых зависимостей, измеренных разными методами, нам пока не понятна, и для ее выяснения необходимы дополнительные исследования. Несмотря на отмеченную “шероховатость”, мы полагаем, что полученные результаты подтверждают применимость предложенной в [4] модели Cs-индуцированной адсорбции кислорода для описания этого явления на поверхности арсенида галлия.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 06-02-16093).

1. J. E. Ortega, J. Ferrón, R. Miranda et al., *Phys. Rev. B* **39**, 12751 (1989).
2. W. Mönch, *Surf. Sci.* **168**, 577 (1986).
3. H. Araghi-Kozaz, G. Brojerdi, M. Besançon et al., *Surf. Sci.* **251**, 1091 (1991).
4. B. Hellsing, *Phys. Rev. B* **40**, 3855 (1989).
5. M. C. Refolio, J. M. López Sancho, M. P. López Sancho, and J. Rubio, *Phys. Rev. B* **49**, 2629 (1994).
6. S. Nishigaki, T. Sasaki, S. Matsuda et al., *Surf. Sci.* **242**, 358 (1991).
7. O. E. Tereshchenko, S. I. Chikichev, and A. S. Terekhov, *J. Vac. Sci. Tech. A* **17**, 2655 (1999).
8. K. Yamada, J. Asanari, M. Naiton, and S. Nishigaki, *Surf. Sci.* **402**, 683 (1998).
9. I. M. Vitomirov, A. Raisanen, A. C. Finnefrock et al., *Phys. Rev. B* **46**, 13293 (1992).
10. W. Chen, M. Dumas, D. Mao, and A. Kahn, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1886 (1992).
11. G. W. Gobeli and F. G. Allen, *Phys. Rev.* **137**, A245 (1965).