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 Csпокрытия 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 φ_S [1, 2] свидетельствует о том, что неравновесные явления играют существенную роль не только при низкой, но и при комнатной температуре $(T = 300 \,\mathrm{K})$, при которой приготавливаются и используются р-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 χ – "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 І_{РЕ} благодаря цезийиндуцированному снижению электронного сродства χ в области Cs-покрытий $\theta < 0.5 \,\mathrm{ML}$ (где ML – монгослой), максимум фототока при $\theta \approx 0.5 \,\mathrm{ML}$, 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 $\theta \sim 0.5 \,\mathrm{ML}$ 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 $\theta > 0.5 \,\mathrm{ML}$ 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 χ , изгиб зон φ_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 Gaобогащенную 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 Сs 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 $p \sim 7 \cdot 10^{18} \, \text{см}^{-3}$. 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 Asобогащенной 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 $\theta \approx 0.2 \,\mathrm{ML}$ и максимума при $\theta \approx 0.3 \,\mathrm{ML}$ (рис. 1). Из рисунка 1 видно, что указанный макси-



Рис. 1. Зависимости тока фотоэмиссии I_{PE} (правая шкала, кривые 1–3) и изгиба зон φ_S (левая шкала, кривая 4 [1]) от Сs-покрытия θ при адсорбции на Gaобогащенной 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 $\theta \le 0.5 \,\mathrm{ML}$ 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 φ_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 Asобогащенным и Ga-обогащенным составом. В отличие от [14] в наших экспериментах для промежуточ-

Письма в ЖЭТФ том 98 вып. 7-8 2013

ных 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 $\theta > 0.5 \,\mathrm{ML}$, как и ранее [4], наблюдается релаксационный рост фототока со временем (кривая 1). В то же время, для $\theta < 0.5 \,\mathrm{ML}$ мы наблюдаем релаксационное падение фототока (кривая 2). В измеренной кинетике тока фотоэмиссии можно выделить "быструю" компоненту с характерными временами ~ 3–10 мин и существенно более "медленную" компоненту с временами ~ 1–10 ч и более. Измерения кинетики тока фотоэмиссии при различных давлениях остаточных газов в аналитической камере СВВустановки 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-

 $\mathbf{7}^*$



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 φ_S и квантовый выход Y нормированы на значения φ_{S0} и Y₀ соответственно, измеренные непосредственно перед выключением цезиевого источника

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

Для выяснения причины релаксационного роста тока фотоэмиссии при больших покрытиях (θ > > 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 ε_t соответствует началу эмиссии "горячих" фотоэлектронов, рожденных светом с начальной энергией выше уровня вакуума. Низкоэнергетический порог на ширине запрещенной зоны GaAs $\varepsilon_q = 1.42$ 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 χ^* измеренные спектры фотоэмиссии были сопоставлены с расчетом, учитывающим вклады "горячих" и "термализованных" электронов [3]. При расчете спектров учи-



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

тывалась 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 χ^* 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 χ^* уменьшается в области малых покрытий ($\theta < 0.45$ ML), проходит через минимум при $\theta \approx 0.45$ ML, затем увеличивается на ~ 0.1 эВ и насыщается при $\theta \ge 0.7$ 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 χ^* при $\theta > 0.5$ ML может быть связан как с увеличение ем истинного сродства благодаря усилению эффек-

Письма в ЖЭТФ том 98 вып. 7-8 2013



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 θ . 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 ≈ 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 Gaобогащенной 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.

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