

# Нелокальный и локальный механизмы цезий-индуцированной хемосорбции кислорода на поверхности $p$ -GaAs(Cs, O)

В. В. Бакин, К. В. Торопецкий, Г. Э. Шайблер, А. С. Терехов<sup>1)</sup>

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

Поступила в редакцию 29 декабря 2014 г.

Установлено, что вероятность Cs-индуцированной хемосорбции молекулярного кислорода на поверхности  $p$ -GaAs(Cs) определяется в основном вероятностью диссоциации молекулы во время ее столкновения с поверхностью. При увеличении количества адсорбированного кислорода на поверхности  $p$ -GaAs(Cs, O) вероятность его хемосорбции снижается и в зависимости от величины цезиевого покрытия может либо по-прежнему определяться вероятностью диссоциации молекулы, либо ограничиваться вероятностью “захвата” атомов кислорода локальными центрами хемосорбции, либо зависеть от этих двух процессов.

DOI: 10.7868/S0370274X15060041

Много лет назад было установлено [1], что адсорбция цезия и кислорода на поверхности  $p$ -GaAs(001) формирует на ней дипольный (Cs, O)-слой. Благодаря этому слою уровень вакуума поверхности  $p$ -GaAs(Cs, O) снижается настолько, что оказывается ниже дна зоны проводимости в объеме полупроводника. Вероятность выхода термализованных фотоэлектронов при этом возрастает до 55% [1]. На основе  $p$ -GaAs(Cs, O) созданы фотокатоды, широко используемые в научных исследованиях для создания “однофотонных” сверхбыстродействующих фотоприемников [2] и источников электронов с высокой спиновой поляризацией [3], узким энергетическим распределением [4], высокими быстродействием и плотностью электронного пучка [5]. Основные параметры  $p$ -GaAs(Cs, O)-фотокатодов – вероятность выхода фотоэлектронов в вакуум и среднеквадратичный разброс их поперечных скоростей – критически зависят от “степени упорядоченности” (Cs, O)-диполей. Существующие технологии формирования (Cs, O)-слоев не имеют рычагов влияния на степень упорядоченности (Cs, O)-диполей и поэтому не могут удовлетворить в полной мере возрастающие требования к фотокатодам. Поиск путей их совершенствования продолжается [6], но пока не дал желаемых результатов. Стремясь найти рычаги влияния на степень упорядоченности (Cs, O)-слоев, мы изучили в этой работе взаимосвязи между вероятностью Cs-индуцированной хемосорбции ( $\eta_{ox}$ ) молекулярного кислорода на поверхности  $p$ -GaAs(Cs, O) и составом (Cs, O)-слоя. Впервые установлено, что величи-

на  $\eta_{ox}$  на поверхности  $p$ -GaAs (Cs, O) в зависимости от состава (Cs, O)-слоя может контролироваться либо вероятностью диссоциации молекулы кислорода во время столкновения с поверхностью (нелокальный механизм [7]), либо вероятностью захвата атомов кислорода локальными центрами хемосорбции (локальный механизм [8]), либо комбинацией этих двух механизмов.

Эксперименты проводились на образцах эпитаксиального  $p$ -GaAs (Zn,  $p \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) с ориентациями (001) и (111)А. Окислы и загрязнения удалялись с поверхности образцов раствором хлористого водорода в изопропиловом спирте в герметичной камере с чистым азотом. Для переноса образцов в камеру с экстремально высоким вакуумом (ЭВВ) использовались герметичный транспортный контейнер и высоковакуумная шлюзовая камера [9, 10]. Остаточное давление в ЭВВ-камере не превышало  $4 \cdot 10^{-9}$  Па и поддерживалось комбинацией магнитоэлектрического насоса и порошкового титан-ванадиевого (нераспыляемого) геттерного насоса с большой скоростью откачки. Состав остаточной атмосферы контролировался квадрупольным масс-спектрометром и на 85% состоял из  $\text{H}_2$ . Избыточный мышьяк удалялся с поверхности  $p$ -GaAs прогревом при температуре 350–550 °С [9, 10]. Стабильный поток цезия формировался путем термического разложения хромата цезия в источнике, нагреваемом прямым пропусканием электрического тока. Ток нагрева источника  $J_s$ , определяющий поток цезия, предварительно выбирался таким, чтобы минимум работы выхода  $\Phi$  на поверхности  $p$ -GaAs(Cs) достигался через  $t_0 = 50$  мин после включения нагрева источника. Мы полагали, что

<sup>1)</sup>e-mail: terek@isp.nsc.ru

минимум  $\Phi$  на поверхности  $p$ -GaAs(Cs) достигается при цезиевом покрытии  $\theta_{Cs}$  примерно в 0.5 монослоя (МС) и что коэффициент прилипания цезия к поверхности  $p$ -GaAs(Cs) при  $\theta_{Cs} \leq 0.5$  МС близок к единице [11]. Зная  $J_s$  и  $t_0$ , мы могли изменять  $\theta_{Cs}$  в интервале 0.002–0.5 МС, выбирая длительность нанесения цезия. Экспозиции образца в кислороде проводились при помощи термического разложения перекиси бария в источнике, нагреваемом прямым пропусканием электрического тока. Величина  $\Phi$  поверхности  $p$ -GaAs(Cs,O) измерялась по положению низкоэнергетического порога энергетического распределения  $n_e(\varepsilon)$  эмитированных фотоэлектронов, которое отождествлялось с положением максимума производной  $dn_e(\varepsilon)/d\varepsilon$  [12]. Для возбуждения фотоэмиссии использовались УФ-светодиод с  $\hbar\omega = 4.35$  эВ или дейтериевая лампа ДДС-30. Измерения  $n_e(\varepsilon)$  проводились с помощью простейшего электронного спектрометра с однородным задерживающим полем [12]. Обкладками спектрометра служили исследуемый образец и плоская молибденовая сетка, расположенные параллельно друг другу на расстоянии  $\approx 1$  мм. Диаметры сетки и образца были примерно одинаковыми и равными 20 мм, так что тормозящее поле в центре спектрометра являлось достаточно однородным. Работы выхода  $\Phi$  поверхностей  $p$ -GaAs(Cs,O) с (Cs,O)-слоями разного состава привязывались к величине  $\Phi$  поверхности  $p$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода с оптимальным составом (Cs,O)-слоя [12]. Небольшие изменения работы выхода молибденовой сетки спектрометра, вызванные постепенным накоплением на ее поверхности неконтролируемых загрязнений, корректировались путем периодических измерений работы выхода вспомогательного вторичного эталона из поликристаллической молибденовой фольги, постоянно находившегося в ЭВВ-камере. Постоянство работы выхода эталона поддерживалось его регулярными прогревами в ЭВВ при  $T \approx 800$  °С. Суммарная погрешность измерения  $\Phi$  изучаемых поверхностей  $p$ -GaAs(Cs,O) согласно оценке не превышала 0.2 эВ.

Вероятность Cs-индуцированной хемосорбции кислорода  $\eta_{ox}$  определялась по изменению работы выхода  $\Delta\Phi$  поверхности исследуемого образца после его экспозиции в известной дозе ( $D_{ox}$ ) кислорода [13]. Величина  $D_{ox}$  вычислялась интегрированием скачка давления  $\Delta P_{ox}(t)$  в ЭВВ-камере, вызванного включением и выключением источника кислорода. Величина  $\eta_{ox}$  рассчитывалась как результат деления  $\Delta\Phi$  на произведение дипольного момента хемосорбированного атома кислорода  $\pi_{ox}$  и  $D_{ox}$ . Величина  $\pi_{ox}$  не является фундаментальным параметром и зависит не только от состава и кристаллической

структуры адсорбента, но и от многих деталей атомной структуры его поверхности. Поэтому мы не могли взять  $\pi_{ox}$  из литературы и определили ее сами следующим образом. Было постулировано, что при адсорбции кислорода на  $p$ -GaAs(Cs) при  $\theta_{Cs} \approx 0.5$  МС величина  $\eta_{ox}$  равна единице. Количество адсорбированного на поверхности кислорода  $\theta_{ox}$  вычислялось делением  $\Delta\Phi$  на  $\pi_{ox}$ . Нечувствительность измеряемых  $\Phi$  и  $\Delta\Phi$  к работе манометрической лампы с холодным катодом и магниторазрядного насоса была подтверждена прямыми экспериментами. Мы убедились также в том, что интенсивность УФ-излучения в наших экспериментах была мала и оно не влияло на вероятность хемосорбции кислорода. Источником УФ-излучения, источниками цезия и кислорода, а также средствами измерения  $P_{ox}(t)$  и  $n_e(\varepsilon)$  управляла автоматизированная система. Измерения проводились при комнатной температуре.

Результаты измерений  $\eta_{ox}$  на поверхности  $p$ -GaAs(Cs,O) на нескольких образцах с ориентацией (001) при различных составах (Cs,O)-слоя показаны на рис. 1. Большими и малыми темными точка-

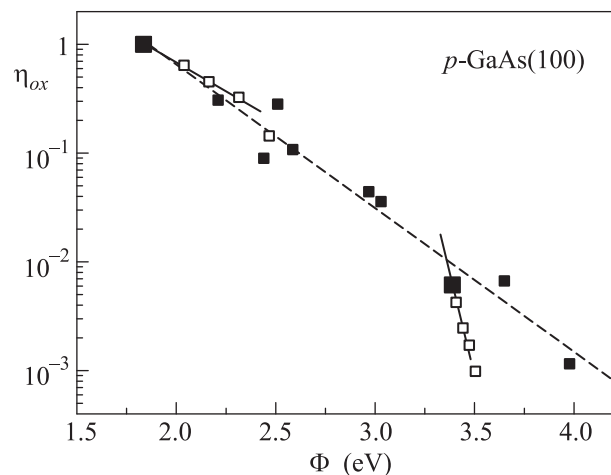


Рис. 1. Вероятность хемосорбции кислорода в зависимости от работы выхода поверхности  $p$ -GaAs(Cs,O)-(100)

ми изображены начальные  $\eta_{ox}$ , измеренные на поверхностях  $p$ -GaAs(Cs) с использованием малых  $D_{ox}$ , при которых влияние адсорбированного кислорода на  $\eta_{ox}$  несущественно. Видно, что положения темных точек соответствуют экспоненциальной зависимости  $\eta_{ox}$  от  $\Phi$  с наклоном  $U_{ad} = 320 \pm 20$  мэВ, показанной на рис. 1 штриховой линией. Экспоненциальная зависимость  $\eta_{ox}$  от  $\Phi$  хорошо объясняется нелокальным механизмом [7], в котором вероятность хемосорбции кислорода на поверхности  $p$ -GaAs(Cs) определяет-

ся вероятностью диссоциации молекулы во время ее столкновения с поверхностью. Вероятность диссоциации, в свою очередь, полагается пропорциональной вероятности переходов электронов с уровня Ферми полупроводника на частично заполненную антисвязывающую  $2\pi^*$ -орбиталь молекулы. Экспоненциальная зависимость  $\eta_{ox}(\Phi)$  возникает из-за того, что вероятность зарядки молекулы электронами экспоненциально зависит от эффективного энергетического барьера между уровнем Ферми полупроводника и уровнем  $2\pi^*$ -орбитали, а высота этого барьера тесно связана с  $\Phi$ . Таким образом, величина  $U_{ad}$ , определенная по наклону  $\eta_{ox}(\Phi)$ , характеризует величину эффективного энергетического барьера, определяющего вероятность зарядки молекулы кислорода во время ее столкновения с поверхностью.

Адсорбция “электроотрицательного” кислорода на поверхности  $p$ -GaAs(Cs) при  $\theta_{Cs} \leq 0.5$  МС повышает работу выхода поверхности и, следовательно, должна приводить к снижению  $\eta_{ox}$ . Изменения  $\eta_{ox}$ , вызванные увеличением экспозиции образцов в кислороде, показаны на рис. 1 светлыми точками. Измерения проводились на двух образцах, начальные  $\eta_{ox}$  которых обозначены большими темными точками. Видно, что для образца с начальной  $\Phi \approx 1.8$  эВ дополнительные экспозиции в кислороде увеличили  $\Phi$  от 1.8 до 2.5 эВ. Величина  $\eta_{ox}$  при этом действительно уменьшилась, причем таким образом, что темные и светлые точки оказались лежащими примерно на одной и той же зависимости  $\eta_{ox}(\Phi)$ . Полученный результат свидетельствует о том, что вероятность хемосорбции кислорода в этом интервале составов (Cs,O)-слоя не зависит от его состава, а определяется работой выхода поверхности. Таким образом, можно утверждать, что при  $\theta_{Cs} \approx 0.5$  МС и  $D_{ox} \leq 1.5$  Л вероятность Cs-индуцированной хемосорбции кислорода также определяется нелокальным механизмом. Экспозиция второго образца ( $\theta_{Cs} \approx 0.15$  МС) в кислороде также вызвала увеличение  $\Phi$ . Однако уменьшение  $\eta_{ox}$  при этом оказалось намного больше, чем можно было ожидать при сохранении прежней формы экспоненциальной зависимости  $\eta_{ox}(\Phi)$ . Мы предположили, что при достаточно малых  $\theta_{Cs}$  уменьшение  $\eta_{ox}$  с увеличением экспозиции в кислороде может происходить как из-за уменьшения вероятности диссоциации молекулы, вызванного увеличением  $\Phi$ , так и из-за пассивации Cs-индуцированных локальных адсорбционных центров адсорбируемым кислородом.

Для проверки справедливости сделанного предположения было изучено влияние экспозиции  $p$ -GaAs(Cs) в кислороде на эволюцию величин  $\eta_{ox}$  и

$\Phi$  при малых  $\theta_{Cs}$ . Пытаясь обнаружить возможное влияние ориентации поверхности образца и особенностей применяемой методики на результаты измерения  $\eta_{ox}$ , в экспериментах с малыми  $\theta_{Cs}$  мы использовали образцы  $p$ -GaAs(111)А и несколько иную схему измерений вероятности хемосорбции. В новой схеме после нанесения цезиевого покрытия заданной величины образец переносился в позицию измерения и включалась система измерения  $\Phi(t)$ . Затем включался источник кислорода, поддерживающий примерно постоянное давление в ЭВВ-камере, и проводились непрерывные измерения зависимостей  $\Phi(t)$  и  $P_{ox}(t)$ . Возможность непрерывного измерения  $\Phi(t)$  обеспечивалась автоматизированной системой управления экспериментом, подстраивающей диапазон сканирования тормозящего напряжения по мере увеличения  $\Phi$ . Измеренные  $\Phi(t)$  и  $P_{ox}(t)$  использовались для вычисления величин  $\eta_{ox}$  и  $\Phi$ , соответствующих постоянному  $\theta_{Cs}$  и возрастающим  $D_{ox}$ . После завершения измерений при начальном  $\theta_{Cs}$  на поверхность  $p$ -GaAs(Cs,O) наносилось дополнительное цезиевое покрытие и измерения  $\eta_{ox}$  и  $\Phi$  при возрастающих  $D_{ox}$  повторялись. Было проведено тринадцать циклов таких измерений. Результаты шести из них показаны на рис. 2. Здесь, как и на рис. 1, начальные  $\eta_{ox}$  обо-

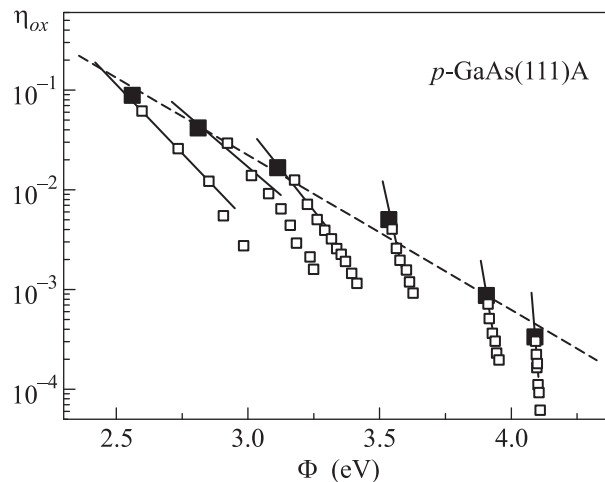


Рис. 2. Вероятность хемосорбции кислорода в зависимости от работы выхода поверхности  $p$ -GaAs(Cs,O)-(111)А

значены большими темными точками, а их значения при увеличении  $D_{ox}$  – светлыми. В этом эксперименте, правда, истинно начальной была только  $\eta_{ox}$ , измеренная при минимальном  $\theta_{Cs} \approx 0.002$  МС, в то время как при последующих измерениях на поверхности оставался кислород от предыдущих циклов. Тем не менее видно, что прямая штриховая линия,

проведенная через темные точки и описывающая зависимость  $\eta_{ox}(\Phi)$  в этом эксперименте, достаточно хорошо аппроксимирует результаты измерений. Величина  $U_{ad}$ , характеризующая наклон зависимости  $\eta_{ox}(\Phi)$ , оказалась равной  $U_{ad} \approx 280 \pm 20$  мэВ, что удовлетворительно совпадает с результатами обработки данных на рис. 1. Небольшое различие наклонов, возможно, связано с накоплением адсорбированного кислорода. Видно, что начальная  $\eta_{ox}$  на рис. 2 при  $\Phi = 3.9$  эВ равна  $8.7 \cdot 10^{-4}$ . Это значение практически совпадает с  $\eta_{ox}$  на рис. 1 при  $\Phi = 3.95$  эВ, равной  $1.1 \cdot 10^{-3}$ . Можно предположить, что начальные  $\eta_{ox}$  на поверхности *p*-GaAs(Cs) с ориентацией (111)А также определяются в основном нелокальным механизмом хемосорбции кислорода. Тем не менее согласно рис. 2 при увеличении экспозиции в кислороде величина  $\eta_{ox}$  при  $\Phi \approx 4.0$  эВ быстро уменьшается, в то время как  $\Phi$  увеличивается незначительно. Полученный результат показывает, что хотя начальная величина  $\eta_{ox}$  при минимальной  $\theta_{Cs} \approx 0.002$  МС на поверхности (111)А и определяется, по-видимому, вероятностью диссоциации молекулы кислорода, однако при увеличении  $D_{ox}$  влияние нелокального механизма хемосорбции быстро ослабевает и основным механизмом, ограничивающим  $\eta_{ox}$ , становится захват атомов кислорода локальными центрами хемосорбции. По изменению работы выхода за время экспозиции в кислороде мы рассчитали величину  $\theta_{ox}$ , вызвавшую уменьшение  $\eta_{ox}$  от  $3.3 \cdot 10^{-4}$  до  $6.0 \cdot 10^{-5}$ . Рассчитанная величина  $\theta_{ox}$  оказалась равной 0.0025 МС, что с хорошей точностью совпадает с величиной  $\theta_{Cs} \approx 0.002$  МС в этом цикле измерений. Таким образом, можно сделать вывод о том, что хотя начальная вероятность Cs-индуцированной хемосорбции при  $\theta_{Cs} \approx 0.002$  МС контролировалась нелокальным механизмом, дальнейшее уменьшение  $\eta_{ox}$  при увеличении  $D_{ox}$  обусловлено доминирующим влиянием локального механизма, при котором  $\eta_{ox}$  уменьшается в основном из-за заполнения локальных адсорбционных центров кислородом. Количество адсорбированного кислорода в этом случае оказалось близким к количеству адсорбированных атомов цезия. Работа выхода при этом существенно не увеличилась потому, что дипольный момент адсорбированного атома кислорода значительно меньше, чем дипольный момент адсорбированного атома цезия. Заметим, что принятое нами допущение о возможности использования одинаковых величин дипольных моментов адсорбированных атомов кислорода для описания хемосорбции кислорода на поверхностях *p*-GaAs(Cs,O) с различными составами (Cs,O)-слоя, скорее всего, не является правильным. Тем не

менее использование этой простейшей модели оказалось достаточно эффективным и позволило, как нам кажется, без особых натяжек и самосогласованно объяснить несколько взаимосвязанных явлений. Возможно, это удалось сделать потому, что влияние возможных различий действительных величин  $\eta_{ox}$  для различных составов (Cs,O)-слоев маскировалось экспоненциальной зависимостью  $\eta_{ox}$  от  $\Phi$ .

Траектории светлых точек на рис. 2 показывают, что с увеличением  $\theta_{Cs}$  углы между прямыми, проведенными через группы светлых точек для разных циклов (сплошные линии), и штриховой линией постепенно уменьшаются. Таким образом, форма зависимостей  $\eta_{ox}(\Phi)$  при увеличении  $D_{ox}$  на рис. 2 постепенно приближается к соответствующей нелокальному механизму и описывающей на рис. 1 зависимость  $\eta_{ox}(\Phi)$  при увеличении  $D_{ox}$  для образца с  $\theta_{Cs} \approx 0.5$  МС. По нашему мнению это означает, что с увеличением  $\theta_{Cs}$  влияние нелокального механизма на вероятность Cs-индуцированной хемосорбции кислорода постепенно увеличивается. Можно предположить, что при увеличении  $\theta_{Cs}$  до 0.5 МС нелокальный механизм будет определять форму зависимости  $\eta_{ox}(\Phi)$  при увеличении  $D_{ox}$  и для поверхности *p*-GaAs(Cs) с ориентацией (111)А. Еще одним аргументом, подтверждающим совпадение закономерностей Cs-индуцированной хемосорбции молекулярного кислорода на поверхностях *p*-GaAs(Cs) с разными ориентациями, является совпадение траекторий двух групп светлых точек на рис. 1 и 2, расположенных вблизи  $\Phi = 3.5$  эВ.

Таким образом, экспериментально установлено, что основные закономерности Cs-индуцированной хемосорбции кислорода на поверхностях *p*-GaAs с ориентациями (001) и (111)А определяются совместной работой двух базовых процессов: диссоциации молекулы кислорода при ее соударении с поверхностью и захвата одиночных атомов кислорода локальными центрами хемосорбции. Определены примерные составы (Cs,O)-слоев, при которых каждый из указанных процессов является доминирующим и при которых необходимо учитывать их совместное действие. Необычно, что основные особенности Cs-индуцированной хемосорбции кислорода оказались нечувствительными к ориентации поверхности *p*-GaAs. Это может быть связано с тем, что перенос электронов с уровня Ферми полупроводника на антисвязывающую  $2\pi^*$ -орбиталь молекулы кислорода происходит на достаточно большом расстоянии от поверхности, на котором детали атомарного рельефа поверхностного потенциала уже не оказывают значимого влияния на вероятность диссоциации молеку-

лы во время ее столкновения с поверхностью. Универсальность действия локального механизма Cs-индуцированной хемосорбции, по-видимому, связана с тем, что основными локальными центрами здесь являются атомы цезия. Установленные закономерности локального механизма Cs-индуцированной хемосорбции кислорода позволят увеличить степень упорядоченности (Cs,O)-диполей на поверхности *p*-GaAs(Cs,O)-фотокатодов и улучшить тем самым их параметры. Относительная устойчивость нелокального механизма хемосорбции кислорода при больших  $\theta_{Cs} \geq 0.3$  МС, обеспечивающая сохранение достаточно больших величин  $\eta_{ox}$  при увеличении экспозиции поверхности *p*-GaAs(Cs) в кислороде, объясняет механизм Cs-индуцированного окисления поверхности, при котором адсорбированный кислород разрывает связи галлия и мышьяка на поверхности полупроводника и формирует тонкий слой их оксидов. Результаты работы показали также, что вывод [14] о существовании порогового значения  $\Phi \approx 3.1$  эВ, при превышении которого Cs-индуцированная хемосорбция кислорода на поверхности *p*-GaAs(Cs,O) прекращается, является ошибочным.

Работы финансировалась Российским фондом фундаментальных исследований (грант 12-02-00418).

1. G. N. Olsen, D. J. Szostak, T. J. Zamerowski, and M. Ettenberg, *J. Appl. Phys.* **48**, 1007 (1977).
2. G. Beskin, V. de-Bur, S. Karpov, V. Plokhonichenko, A. Terekhov, S. Kosolobov, H. Sheibler, N. Brosch, A. Shearer, and E. Molinari, *Proc. of SPIE* **7021**, 702120 (2008).
3. J. C. Gröbli, D. Oberli, F. Meier, A. Dommann, Yu. Mamaev, A. Subashiev, and Yu. Yashin, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2106 (1995).
4. M. Lestinsky, E. Lindroth, D. A. Orlov, E. W. Schmidt, S. Schippers, S. Böhm, C. Brandau, F. Sprenger, A. S. Terekhov, A. Müller, and A. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 033001 (2008).
5. S. Karkare, L. Boulet, L. Cultrera, B. Dunham, X. Liu, W. Schaff, and I. Bazarov, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 097601 (2014).
6. K. Hayase, T. Nishitani, K. Suzuki, H. Imai, J. Hasegawa, D. Namba, and T. Meguro, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 06GG05 (2013).
7. B. Hellsing, *Phys. Rev. B* **40**, 3855 (1989).
8. J. E. Ortega, E. M. Oelling, J. Ferron, and R. Miranda, *Phys. Rev. B* **36**, 6213 (1987).
9. O. E. Tereshchenko, V. L. Alperovich, and A. S. Terekhov, *Surf. Sci.* **600**, 577 (2006).
10. V. L. Alperovich, O. E. Tereshchenko, N. S. Rudaya, D. V. Sheglov, A. V. Latyshev, and A. S. Terekhov, *Appl. Surf. Sci.* **235**, 249 (2004).
11. О. Е. Терещенко, В. Л. Альперович, А. С. Терехов, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 163 (2004).
12. А. С. Терехов, Д. А. Орлов, *Письма в ЖЭТФ* **59**, 827 (1994).
13. G. N. Derry and P. N. Ross, *J. Chem. Phys.* **82**, 2772 (1985).
14. К. В. Торопецкий, О. Е. Терещенко, А. С. Терехов, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 597 (2008).