

# Аккумуляционный зарядовый слой на поверхности $n$ -GaN (0001) с ультратонкими Ва покрытиями

Г. В. Бенеманская, Г. Э. Франк-Каменецкая

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 16 марта 2005 г.

После переработки 21 апреля 2005 г.

Исследована адсорбция Ва на поверхности GaN(0001)  $n$ -типа. Обнаружено, что субмонослойные покрытия Ва вызывают кардинальные изменения электронных свойств поверхности с образованием зарядового аккумуляционного слоя в области приповерхностного изгиба зон. Найдена фотоэмиссия при возбуждении системы Ва/ $n$ -GaN светом из области прозрачности GaN. Определено, что минимальное значение работы выхода соответствует  $\sim 1.90$  эВ при Ва покрытии  $\sim 0.4$  ML. В спектрах поверхностной фотоэмиссии обнаружены две поверхностные зоны, индуцированные адсорбцией Ва.

PACS: 73.20.-г, 79.60.Dp

В последние годы наблюдается мощный прорыв в области технологии нитридов III группы, а также в создании приборов на их основе. Вместе с тем, под давлением необходимости получения быстрого практического результата фундаментальные исследования III-нитридов и, в частности, исследования явлений на поверхности эпитаксиальных слоев нитридов III группы, проводились недостаточно. Работы последних лет показали, что поверхность вносит существенный вклад во многие процессы. Например, качество поверхности соединений нитридов III группы влияет на такой отрицательный эффект, как токовый коллапс полевых транзисторов. До сих пор открытым является вопрос о том, является ли типичным свойством появление отрицательного сродства на поверхности GaN  $p$ -типа и AlN  $p$ -типа после напыления цезия. Свойства поверхностей  $n$ -типа изучены вообще крайне мало, хотя они являются неотъемлемой частью приборов на основе этих материалов.

Исследование электронных свойств ультратонких интерфейсов, образующихся при адсорбции металлов на поверхности GaN, имеет как фундаментальное, так и прикладное значение [1–3]. Адсорбция Ва на поверхности GaN до настоящего времени не исследовалась. Адсорбция Cs исследована методом ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии для GaN(0001)  $p$ -типа [4, 5] и для GaN(0001)  $n$ -типа при температуре 150 K [6]. Методом пороговой фотоэмиссионной спектроскопии (ПФС) нами недавно исследована система Cs/ $n$ -GaN(0001) при температуре 300 K [7, 8]. Было определено, что работа выхода  $\varphi \sim 4.3$  эВ для чистой поверхности  $n$ -GaN(0001) уменьшается при адсорбции Cs до значения  $\varphi \sim 1.35$  эВ. Следует отметить, что такое резкое уменьшение работы вы-

хода при адсорбции Cs наблюдается только на поверхности GaN(0001)  $n$ -типа, тогда как на поверхности GaN(0001)  $p$ -типа минимальное значение  $\varphi \sim 3.5$  эВ [5]. Для системы Cs/ $n$ -GaN(0001) была обнаружена фотоэмиссия с высоким квантовым выходом при возбуждении светом из области прозрачности GaN. Установлено, что адсорбция Cs индуцирует образование зарядового аккумуляционного слоя (АС) в приповерхностной области GaN. Найдено, что природа фотоэмиссии связана с возбуждением электронов АС, который образуется за счет приповерхностного изгиба зоны проводимости. Это является принципиальным отличием от всех известных фотокатодов, когда фотоэмиссия обусловлена возбуждением электронов валентной зоны.

В связи с этим особый интерес представляет изучение электронных свойств поверхности  $n$ -GaN при адсорбции Ва и выявление особенностей формирования интерфейса Ва/ $n$ -GaN по сравнению с Cs/ $n$ -GaN. В настоящей работе проведены исследования системы Ва/ $n$ -GaN(0001) при различных субмонослойных покрытиях Ва с использованием метода ПФС. Установлено, что адсорбция Ва вызывает ряд качественных изменений электронных свойств приповерхностной области с образованием АС, аналогично адсорбции Cs. Кроме того, при адсорбции Ва обнаружено образование индуцированных поверхностных зон.

Метод ПФС использует  $s$ - и  $p$ -поляризованные возбуждения и успешно применялся ранее для изучения адсорбции металлов на поверхности полупроводников Si(111) и Si(100) [9], а также GaAs(100) [10]. Метод основан на разделении объемной и поверхностной фотоэмиссий, а также на эффекте припорогового усиления фотоэмиссии с поверхностных состояний при

*p*-поляризации. В случае *s*-поляризации возбуждаются объемные состояния. При этом фотоэмиссия  $I_s(h\nu)$  происходит из приповерхностной области, которая определяется глубиной выхода  $20 \div 30$  нм для низкоэнергетических фотоэлектронов. Традиционная квази-объемная фотоэмиссия связана с возбуждением электронов валентной зоны, следовательно, порог фотоэмиссии  $h\nu_s$  для *s*-поляризованного света соответствует ионизационной энергии, равной положению края  $E_V$  на поверхности относительно уровня вакуума  $E_{VAC}$ . В неординарном случае, при наличии АС в зоне проводимости, что зафиксировано для системы Cs/*n*-GaN, порог фотоэмиссии  $h\nu_s$  соответствует работе выхода. Нормальная компонента *p*-поляризованного света может возбуждать поверхностные состояния, которые локализованы на глубине  $\sim 0.5$  нм. Такие состояния изучаются по спектрам поверхностной фотоэмиссии  $I_p(h\nu)/I_s(h\nu)$  при *p*- и *s*-поляризованном возбуждении, соответственно. Детальное описание метода ПФС содержится в работах [9–11].

Эксперимент проводился *in situ* в вакууме  $P < 1 \cdot 10^{-10}$  торр при комнатной температуре. Образец *n*-типа, легированный кремнием ( $2 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ ), толщиной  $\sim 4$  мкм представлял собой эпитаксиальный слой GaN(0001), выращенный на сапфировой подложке методом эпитаксии из металлоорганических соединений МОСVD. Непосредственно в вакууме образец подвергался отжигу при температуре  $\sim 750$  °С. Атомарно-чистый Ва напылялся на поверхность образца из стандартного источника. Покрытия Ва варьировались в пределах 0.1–2 ML и определялись *in situ* по методике [8]. Отметим, что 1 ML соответствует концентрации, при которой один адатом металла приходится на один атом галлия на поверхности GaN(0001)  $1 \times 1$ , и равняется  $9.89 \cdot 10^{14}$  атом/см $^2$ . Фотоэмиссия возбуждалась монохроматическим светом *s*- или *p*-поляризации, падающим на образец под углом  $45^\circ$ .

Обнаружено, что адсорбция Ва на поверхности *n*-GaN(0001) вызывает резкое уменьшение порогов фотоэмиссии  $h\nu_s$  и  $h\nu_p$  для *s*- и *p*-поляризованного возбуждения, соответственно. Во всем диапазоне покрытий установлено равенство порогов  $h\nu_s = h\nu_p$ . На рис.1 представлено изменение порогов как функции Ва покрытия. Точки на кривой рис.1 получены из аппроксимации спектральных зависимостей фотоэмиссии  $I_s(h\nu)$  и  $I_p(h\nu)$ , которые регистрировались для каждого Ва покрытия. Найдено, что минимальное значение энергии порогов соответствует  $(1.90 \pm 0.05)$  эВ при поверхностной концентрации Ва  $\sim 4 \cdot 10^{14}$  атом/см $^2$ . Определение покрытий Ва для

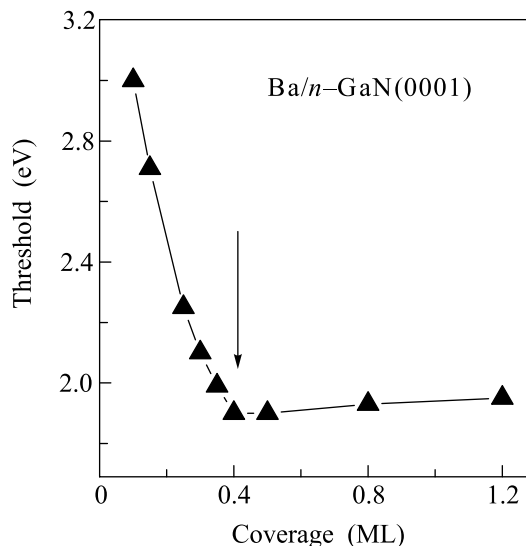


Рис.1. Изменение фотоэмиссионных порогов  $h\nu_s = h\nu_p = \varphi$  как функция покрытия Ва на поверхности *n*-GaN(0001)

исследованного диапазона было проведено, принимая во внимание коэффициент прилипания адатомов Ва, который равен единице и не изменяется по крайней мере в пределах монослоя. При минимальном значении порогов Ва покрытие находится в субмонослойном диапазоне и соответствует  $\sim 0.4$  ML. Отметим также, что Ва покрытия стабильны при комнатной температуре и сохраняются в течение многих часов.

Изучение характера спектральных зависимостей объемной фотоэмиссии  $I_s(h\nu)$  при различных Ва покрытиях показало, что вблизи порога спектры подчиняются закону Фаулера:  $I_s(h\nu) \sim (h\nu - h\nu_s)^2$ . Хорошо известно, что закон справедлив для фотоэмиссии из объема металла. Для полупроводников данный закон выполняется, например, при фотоэмиссии  $I_p(h\nu)$  из квази-металлических поверхностных зон, которые расположены в запрещенной зоне на уровне Ферми [9]. В нашем случае границы раздела Ва/*n*-GaN закон Фаулера установлен не для поверхностной, а для объемной фотоэмиссии  $I_s(h\nu)$ . Отметим, что GaN относится к широкозонным полупроводникам с шириной запрещенной зоны 3.4 эВ. Фотоэмиссия при возбуждении в области прозрачности GaN не может быть вызвана возбуждением состояний валентной зоны. Следовательно, обнаруженная фотоэмиссия происходит из квази-металлических состояний в зоне проводимости, при этом край зоны  $E_c$  на поверхности находится ниже уровня Ферми, что соответствует образованию аккумуляционного зарядового слоя (см. ниже рис.4). Следовательно, порог объемной фотоэмиссии  $h\nu_s$  соответствует работе выхода  $h\nu_s = \varphi$ .

Таким образом, обнаружено, что природа пороговой фотоэмиссии для Ва/*n*-GaN, так же как и для Cs/*n*-GaN, связана с образованием зарядового АС в приповерхностной области изгиба зон. Сравнение спектров  $I_s(h\nu)$  для систем Ва/*n*-GaN и Cs/*n*-GaN при использовании в качестве подложки одного и того же образца GaN показывает, что энергетические параметры АС в случае адсорбции Ва по крайней мере в два раза меньше, чем при адсорбции Cs.

На рис.2, кривая 1, приведен спектр пороговой фотоэмиссии  $I_s(h\nu)$  при Ва покрытии 0.4 ML. Харак-

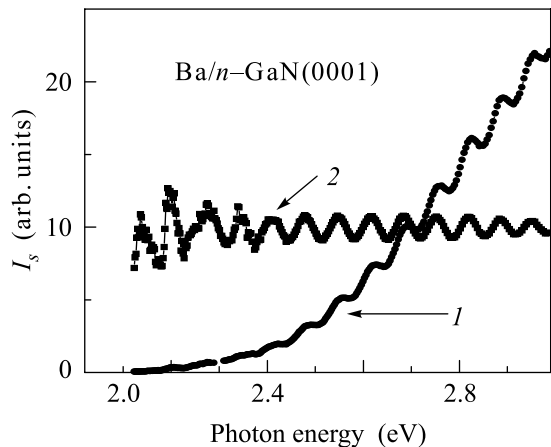


Рис.2. Фотоэмиссионный спектр  $I_s(h\nu)$  для системы Ва/*n*-GaN(0001) при Ва покрытии 0.4 ML (кривая 1) и выделенный спектр интенсивности модуляций (кривая 2)

тер спектра представляется крайне необычным из-за появления ярко выраженных осцилляций фототока. Установлено, что период осцилляций в данном спектре постоянен по энергии,  $\Delta \sim 0.07$  эВ, и сохраняется в спектрах, которые зарегистрированы при других Ва покрытиях. Данный эффект наблюдался нами впервые для системы Cs/*n*-GaN(0001) [7, 8]. В качестве механизма появления осцилляций в фотоэмиссионных спектрах следует рассматривать прежде всего интерференцию света из области прозрачности, возникающую в плоскопараллельной пластине образца GaN. При этом фотоэмиссия из приповерхностного аккумуляционного слоя может возбуждаться квантами света с энергией, большей, чем работа выхода  $h\nu \geq \varphi$ . В плоскопараллельной пластине образца GaN с поверхностным АС возбуждение электронов АС может осуществляться светом, который падает как со стороны вакуума, так и многократно со стороны плоскопараллельной пластины образца GaN. Таким образом, мы наблюдаем неординарную ситуацию совместного проявления эффекта интерференции и фотоэмиссии. С помощью компьютерной

программы для интерференции Фабри–Перо из экспериментального спектра  $I_s(h\nu)$  был выделен спектр модуляций (рис.2, кривая 2). Расчеты сделаны с учетом коэффициента преломления 2.32 в области оптического возбуждения GaN. Оптимизация параметров расчета показывает, что точный период осцилляций  $\Delta = 0.69$  эВ соответствует толщине 3.83 мкм для плоскопараллельной пластины. Расчетное значение хорошо совпадает с данными о размере эпитаксиального слоя для образца GaN ( $\sim 4$  мкм), полученными в процессе роста.

При формировании границы раздела металл – полупроводник перераспределение электронной плотности в области связи происходит главным образом за счет валентных электронов адатома и поверхностных состояний подложки. Поэтому основных изменений 2D электронной структуры при формировании интерфейса следует ожидать вблизи уровня Ферми. Нами исследованы спектры поверхностной фотоэмиссии  $I_p(h\nu)/I_s(h\nu)$  для интерфейса Ва/*n*-GaN(0001). Было обнаружено, что, начиная с Ва покрытия  $\sim 0.3$  ML, в спектрах последовательно формируются две заполненные поверхностные зоны  $S_1$  и  $S_2$ . На рис.3 представлен спектр поверхностной фотоэмиссии  $I_p/I_s$  при покрытии  $\sim 0.5$  ML. Форми-

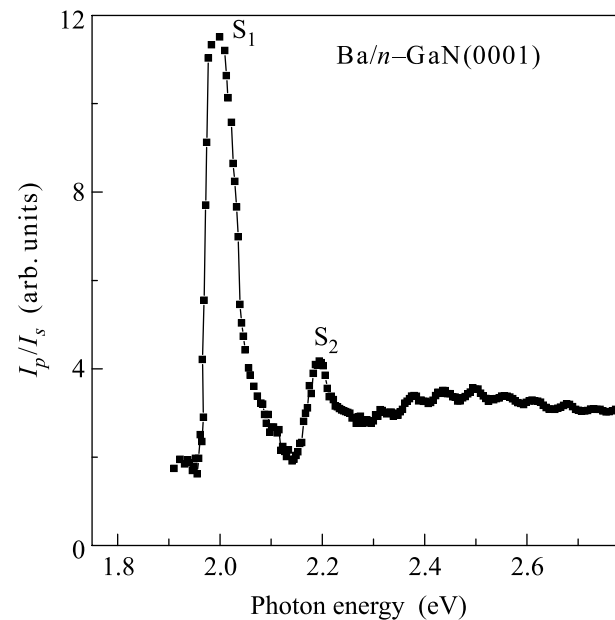


Рис.3. Спектр поверхностной фотоэмиссии  $I_p/I_s$  для Ва покрытия  $\sim 0.5$  ML

рование поверхностных зон, индуцированных адсорбцией Ва, заканчивается при  $0.5 \div 0.6$  ML и далее, вплоть до монослойного Ва покрытия, электронный спектр поверхностных состояний практически не из-

меняется. Установлено, что зоны  $S_1$  и  $S_2$  расположены ниже уровня Ферми на  $\sim 0.15$  эВ и  $\sim 0.30$  эВ, соответственно. На чистой поверхности GaN(0001) поверхностные состояния в этой энергетической области отсутствуют [4, 5]. Следует отметить также, что для различных интерфейсов типа металл /  $n$ -GaN и металл /  $p$ -GaN индуцированные поверхностные состояния ранее не наблюдались [4–8].

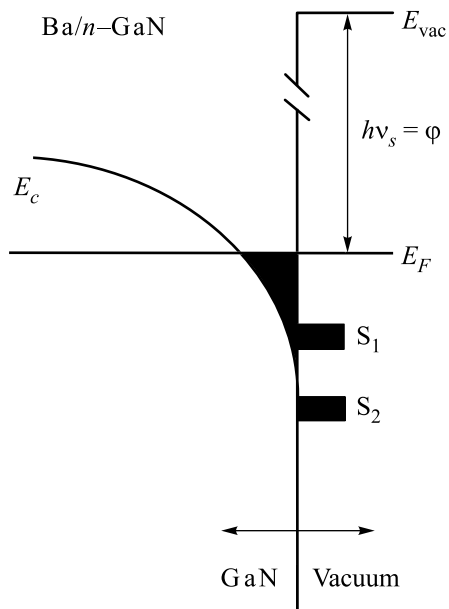


Рис.4. Схематическое изображение аккумуляционного зарядового слоя и поверхностных состояний  $S_1$  и  $S_2$ , индуцированных адсорбцией Ba при покрытии 0.5 ML на поверхности  $n$ -GaN(0001)

Природа обнаруженных 2D электронных состояний связана, очевидно, с локальным взаимодействием адатомов Ba и оборванных связей поверхностных атомов Ga. Атомы Ba имеют два валентных электрона со сложной  $s$ - $p$ - $d$ -структурой низколежащих возбужденных электронных состояний. Экспериментальные и теоретические исследования, проведенные для системы Ba/W(110), показали, что вблизи  $E_F$  существуют по крайней мере две поверхностные Ba зоны [12]. Поэтому появление нескольких 2D зон в процессе формирования интерфейса Ba/ $n$ -GaN можно объяснить участием различных  $sp$ -,  $ds$ - и  $dp$ -гибридизированных состояний. Наличие 2D состояний вблизи  $E_F$  свидетельствует об образовании сильной

ковалентной связи между адсорбированными Ba атомами и поверхностью GaN.

На рис.4 схематически представлена электронная структура приповерхностной области подложки  $n$ -GaN(0001) и интерфейса Ba/ $n$ -GaN(0001), которая суммирует полученные нами результаты. Образование зарядового аккумуляционного слоя в зоне проводимости происходит за счет приповерхностного изгиба зон, индуцированного адсорбцией Ba. Формирование интерфейса инициирует также образование 2D электронных зон непосредственно на поверхности, а именно, индуцированных поверхностных состояний  $S_1$  и  $S_2$ .

Авторы выражают благодарность В. С. Вихнину и В. Ю. Давыдову за плодотворные дискуссии и С. Н. Тимошину за помощь в экспериментальной работе.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 04-02-17621 и гранта Президиума РАН.

1. M. Razeghi and A. Rogalski, J. Appl. Phys. Rev. **79**, 7433 (1996).
2. S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul et al., J. Appl. Phys. Rev. **86**, 1 (1999).
3. F. Machuca, Y. Sun, Z. Liu et al., J. Vac. Sci. Technol. **B18**, 3042 (2000).
4. M. Eyckeler, W. Mönch, T. U. Kampen et al., J. Vac. Sci. Technol. **B16**, 2224 (1998).
5. C. I. Wu and A. Kahn, J. Appl. Phys. **86**, 3209 (1999); Appl. Surf. Sci. **162-163**, 250 (2000).
6. T. U. Kampen, M. Eyckeler, and W. Mönch, Appl. Surf. Sci. **123/124**, 28 (1998).
7. И. В. Афанасьев, Г. В. Бенеманская, В. С. Вихнин и др., Письма в ЖЭТФ **77**, 270 (2003).
8. G. V. Benemanskaya, V. S. Vikhnin, G. E. Frank-Kamenetskaya et al., Appl. Phys. Lett. **85**, 1365 (2004).
9. G. V. Benemanskaya, D. V. Daineka, and G. E. Frank-Kamenetskaya, J. Phys. Condens. Matter. **11**, 6679 (1999).
10. Г. В. Бенеманская, Д. В. Дайнека, Г. Э. Франк-Каменецкая, ЖЭТФ **119**, 342 (2001).
11. A. Liebsch, G. V. Benemanskaya, and M. N. Lapushkin, Surf. Sci. **302**, 303 (1994).
12. G. V. Benemanskaya, O. P. Burmistrova, and M. N. Lapushkin, Phys. Lett. **A137**, 139 (1989).