

Аккумуляционный зарядовый слой ультратонких интерфейсов Cs, Ba/*n*-GaN(0001): электронные и фотоэмиссионные свойства

© Г.В. Бенеманская, М.Н. Лапушкин, С.Н. Тимошнев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: galina.benemanskaya@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2006 г.
В окончательной редакции 30 августа 2006 г.)

Проведены экспериментальные исследования и теоретические расчеты фотоэмиссии для ультратонких интерфейсов Cs/*n*-GaN(0001) и Ba/*n*-GaN(0001). Электронные свойства интерфейсов исследованы *in situ* методом пороговой фотоэмиссионной спектроскопии в вакууме $P \sim 5 \cdot 10^{-11}$ Торр. Обнаружен новый эффект — появление фотоэмиссии с большим квантовым выходом при возбуждении светом из области прозрачности GaN. Показано, что в результате адсорбции Cs или Ba на *n*-GaN происходит образование квази-2D электронного канала — зарядового аккумуляционного слоя непосредственно у поверхности. Изучены фотоэмиссионные спектры и работа выхода как функция толщины Cs- и Ba-покрытия. Установлено, что адсорбция Cs и Ba приводит к резкому понижению работы выхода соответственно, до ~ 1.45 и ~ 1.95 eV. Проведены расчеты спектров фотоэмиссии и получены параметры аккумуляционного слоя — энергетическая глубина слоя ниже уровня Ферми для различных Cs- и Ba-покрытий. Показано, что энергетическими параметрами аккумуляционного слоя на поверхности *n*-GaN(0001) можно целенаправленно управлять за счет изменения Cs- или Ba-покрытия. Установлено, что максимальная глубина слоя достигается при цезиевом покрытии ~ 0.5 монослоя.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-02-17621) и программы „Индустрия наносистем и материалов“ (грант № 4 ИН-12.1/005).

PACS: 73.20.-r, 79.60.-i

1. Введение

Повышенный интерес к исследованиям нитридов группы III обусловлен современными достижениями в области технологии этих материалов, а также в создании приборов на их основе [1–5]. Однако, исследования фундаментальных свойств III-нитридов, свойств поверхности и интерфейсов на их основе значительно отстают от успехов в технологии. Известно, что для III-нитридов гексагональной модификации типичным является сложный характер структурной организации, обусловленный высокой плотностью дислокаций и мозаичной (доменной) структурой [3–5]. По своей структурной организации нитриды группы III существенно отличаются от традиционных III–V-полупроводников. Эти отличия приводят к значительному своеобразию объемных и поверхностных электронных свойств. Для актуальной поверхности GaN(0001) электронные и структурные характеристики изучены недостаточно, что препятствует дальнейшей разработке и совершенствованию эмиссионных и фотодетекторных устройств, а также приборов микроэлектроники. Свойства поверхностей GaN *n*-типа изучены крайне мало, хотя они являются неотъемлемой частью приборов на основе этих материалов.

Исследование электронных свойств ультратонких интерфейсов, образующихся при адсорбции металлов на поверхности нитридов группы III, имеет как фундаментальное, так и прикладное значение, которое определяется перспективой использования данных систем в

наноэлектронике и спинтронике [1,6–9]. Особое значение для получения барьеров Шоттки и фотокатодов в ближней ультрафиолетовой области имеет поверхность GaN(0001). За счет атомов Ga, которые образуют верхний слой поверхности, данный полупроводниковый материал имеет высокую адсорбционную активность. Недавно нами было обнаружено, что субмонослойные Cs-покрытия на поверхности *n*-GaN(0001) индуцируют образование 2D электронного канала, так называемого зарядового аккумуляционного слоя (AL) [10,11]. Возможность создания таких слоев и управления их электронными параметрами дает широкие перспективы для технического применения в различных устройствах, а также актуально для фундаментальных исследований электронных, фотоэмиссионных и оптических свойств поверхности. До настоящих исследований зарядовые AL были найдены только для свободных поверхностей InAs и InN [12,13].

В настоящей работе изучена адсорбция атомов Cs и Ba на поверхности образцов GaN(0001) *n*-типа проводимости. Впервые проведены комплексные сравнительные исследования спектров фотовыхода электронов из аккумуляционных слоев, которые индуцированы адсорбцией. В рамках теории Урбаха–Бродского для пороговой фотоэмиссии проведены расчеты электронных параметров AL, исходя из экспериментальных фотоэмиссионных спектров. Получены значения матричных элементов для процесса фотоэмиссии из AL, а также установлены энергетические параметры AL для интер-

фейсов Cs/*n*-GaN(0001) и Ba/*n*-GaN(0001) в диапазоне субмонослойных покрытий.

2. Методика эксперимента

Фотоэмиссионные исследования проводились *in situ* в сверхвысоком вакууме $P \sim 5 \cdot 10^{-11}$ Torr при комнатной температуре. Образцы *n*-типа, легированные кремнием ($2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), толщиной 3–4 μm представляли собой эпитаксиальные слои GaN(0001), выращенные на сапфировой подложке методом эпитаксии из металлорганических соединений MOCVD. Данные атомно-силовой микроскопии свидетельствовали о хорошем качестве поверхности образцов с низкой плотностью (порядка 10^8 cm^{-2}) дислокаций. Непосредственно в вакууме образцы подвергались отжигу при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$. Атомарно-чистый цезий или барий напылялся на поверхность образца *in situ* из стандартных источников, которые одновременно находились в вакуумной камере. Это позволяло изучать адсорбцию Cs и Ba в одинаковых экспериментальных условиях и делать количественные оценки интенсивности фотоэмиссии. Степень субмонослойных покрытий Cs (Ba) определялась по методике [14]. Фотоэмиссия возбуждалась монохроматическим светом, падающим на образец под углом 45° . Использовался метод пороговой фотоэмиссионной спектроскопии (ПФС) [15–17]. Изучались спектры $I_S(h\nu)$ интегрального фотоэмиссионного тока при возбуждении *s*-поляризованным светом. При *s*-поляризации происходит возбуждение объемных электронных состояний образца GaN. При этом в пороговой области возбуждения фотоэмиссия происходит из слоя, толщина которого ($\sim 30 \text{ nm}$) определяется глубиной выхода низкоэнергетических электронов. Фотоэмиссионные токи измерялись в диапазоне 10^{-8} – 10^{-13} A , погрешность в измерении не превышала 10%.

3. Экспериментальные результаты

Исследование спектральных зависимостей фотоэмиссионного тока $I_S(h\nu)$ показывает, что адсорбция Cs или Ba приводит к резкому уменьшению фотоэмиссионных порогов $h\nu_0$. При адсорбции на полупроводниках с относительно небольшой шириной запрещенной зоны, например Si и GaAs, данное явление хорошо известно и связано с уменьшением работы выхода электронов из валентной зоны [14–20]. Неординарность эффекта в нашем случае заключается в том, что энергия порогов $h\nu_0$ уменьшается настолько, что оказывается в видимой области спектра, т.е. в области прозрачности GaN. Ширина запрещенной зоны GaN $E_g = 3.4 \text{ eV}$. Покрытия Cs и Ba, которые приводят к эффекту, определены *in situ* и находятся в субмонослойном диапазоне. При этом учитывалось, что коэффициент прилипания Cs и Ba равен единице и не изменяется по крайней мере в пределах монослоя (ML) [10,11]. Отметим, что 1 ML

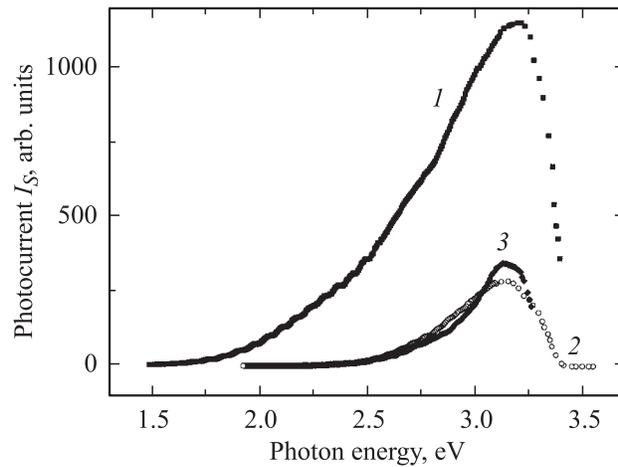


Рис. 1. Спектральные зависимости фототоков $I_S(h\nu)$ при возбуждении *s*-поляризованным светом для интерфейса Cs/*n*-GaN(0001) при Cs-покрытии 0.18 (1) и 0.50 ML (3) и для интерфейса Ba/*n*-GaN(0001) при Ba-покрытии 0.40 ML (2).

соответствует концентрации, при которой один атом металла приходится на один атом галлия на поверхности GaN(0001) 1×1 , эта концентрация составляет $9.9 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$ [21].

На рис. 1 приведены спектральные зависимости фотоэмиссионного тока $I_S(h\nu)$ для двух субмонослойных Cs-покрытий (кривые 1 и 3) и Ba-покрытия (кривая 2) на поверхности *n*-GaN(0001). Кривые 1 и 2 соответствуют Cs- и Ba-покрытиям, которые обеспечивают минимальные значения фотоэмиссионных порогов для интерфейсов Cs/*n*-GaN и Ba/*n*-GaN. Кривые 2 и 3 получены для таких Cs- и Ba-покрытий, которые обеспечивают равенство порогов для интерфейсов Cs/*n*-GaN и Ba/*n*-GaN. Видно, что пороги фотоэмиссии оказываются в видимой области спектра.

Эффект резкого уменьшения энергии порога фотоэмиссии для системы Cs/*n*-GaN обнаружен и интерпретирован нами в [10,11]. Как показано, фотоэмиссия происходит из квазиметаллических объемных состояний, а именно наблюдается металлизация приповерхностной области $\sim 30 \text{ nm}$ образца *n*-GaN. При этом порог $h\nu_0$ соответствует положению уровня Ферми, т.е. $h\nu_0 = \phi$, где ϕ — работа выхода. Уникальность ситуации заключается в том, что возбуждение электронов происходит не из валентной зоны (традиционный случай), а из зоны проводимости. А именно в приповерхностной области GaN происходит формирование электронного квази-2D канала, так называемого зарядового аккумуляционного слоя, когда край зоны проводимости на поверхности расположен ниже уровня Ферми (рис. 2). Создание за счет адсорбции зарядового аккумуляционного слоя в области изгиба зон обеспечивает резкое снижение фотоэмиссионного порога таким образом, что возможным механизмом для фотоэмиссионного процесса оказывается возбуждение электронов зоны прово-

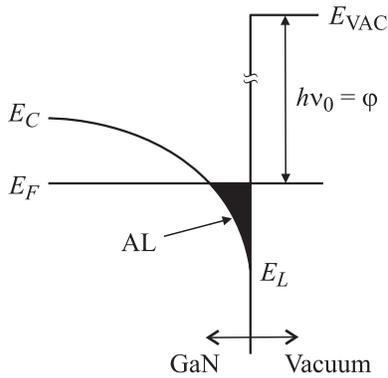


Рис. 2. Схематическое изображение приповерхностного изгиба зоны проводимости при формировании аккумуляционного слоя на границе *n*-GaN(0001)–вакуум.

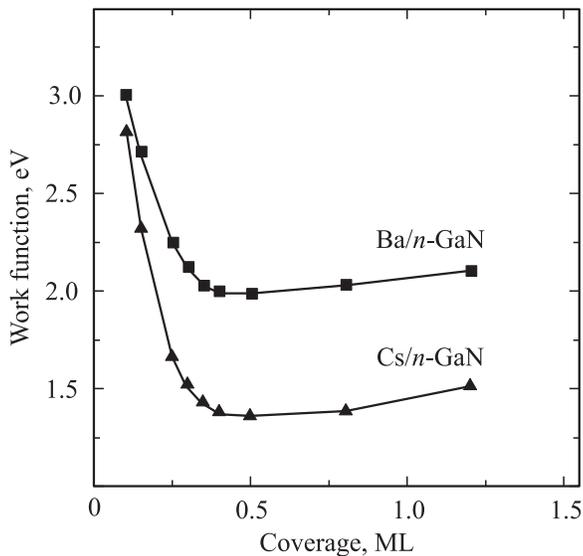


Рис. 3. Кривые изменения работы выхода для интерфейсов Cs/*n*-GaN(0001) и Ba/*n*-GaN(0001) как функция степени суб-монослойного покрытия.

димости GaN. Таким образом, обнаружен новый для фотоэмиссии эффект — фотоэмиссия из AL при возбуждении светом с энергией квантов меньше, чем ширина запрещенной зоны, т. е. светом из области прозрачности. Следует отметить также большой квантовый выход фотоэмиссии из аккумуляционных слоев, который сравним или превосходит квантовый выход для традиционных фотокатодов Cs/GaAs [11].

На рис. 3 для интерфейсов Cs/*n*-GaN и Ba/*n*-GaN представлены кривые изменения работы выхода или фотоэмиссионного порога $\phi = h\nu_0$ как функция покрытия. Кривые имеют минимумы различной глубины, которым соответствуют различные покрытия цезия и бария. Точки на кривых получены из аппроксимации спектральных зависимостей фототока $I_S(h\nu)$, которые регистрировались для каждого покрытия. Минимальная работа выхода для интерфейса Cs/*n*-GaN соответствует 1.40 ± 0.05 eV, что

достигается при Cs-покрытии ~ 0.5 ML. Как видно из рис. 3, для интерфейса Ba/*n*-GaN уменьшение работы выхода не столь значительно, ее минимальное значение составляет 1.95 ± 0.05 eV при Ba-покрытии ~ 0.4 ML. Таким образом, установлено, что в процессе адсорбции Cs или Ba происходит постепенное изменение электронных свойств поверхности, которое приводит к образованию AL-квази-2D электронного канала. Видно, что уже при начальных процессах формирования границы раздела металл–полупроводник Cs/*n*-GaN и Ba/*n*-GaN при покрытии ~ 0.1 ML наблюдается образование AL. Дальнейшее уменьшение работы выхода и изменение формы спектральных зависимостей фотоэмиссионного тока как функции Cs (Ba)-покрытия свидетельствует об изменении энергетических и электронных параметров слоя, таких как глубина слоя ниже уровня Ферми E_F , матричный элемент фотоэмиссии, и т. д.

Следует отметить, что обнаруженный эффект индуцированного формирования AL, а также возможность изменения параметров AL при использовании Cs- или Ba-покрытий представляется в данное время уникальным явлением. Это подтверждается, во-первых, самим материалом подложки — широкозонным GaN, и, во-вторых, возможностью контролируемого управления параметрами AL, что ранее до наших исследований не наблюдалось. В связи с этим представляется важным получение как можно большей информации об электронных характеристиках AL. Исходя из полученных экспериментальных данных, мы провели вычисления параметров AL на базе модифицированной теории Урбаха–Бродского, которая первоначально была разработана для пороговой фотоэмиссии из металлов [18,19].

4. Расчет спектров фотоэмиссии и параметров аккумуляционного слоя

В рамках теории пороговой фотоэмиссии [18,19] объемную составляющую фотоэмиссионного тока I_S при возбуждении *s*-поляризованным светом можно записать в виде

$$I_S = |K|^2 (h\nu - h\nu_0)^n \theta(h\nu - h\nu_0) |M_S|^2, \quad (1)$$

где ν_0 — пороговая частота; K — постоянная, в которую включены множители, не зависящие от $h\nu$ в пороговом приближении, а именно объемная диэлектрическая проницаемость образца ϵ , свойства коэффициента прохождения поверхностного потенциального барьера, а также поведение плотности состояний вблизи поверхности Ферми. Для GaN в оптическом диапазоне частот $\epsilon \sim 8.9$ [22]. M_S — матричный элемент оптического перехода под действием *s*-компоненты возбуждающего света, n — показатель степени, причем $n = 2$ для металлов и 3 для большинства полупроводников. Функция $\theta(h\nu - h\nu_0)$ учитывает тот факт, что вклад в фототок вносят только те электроны, энергия которых

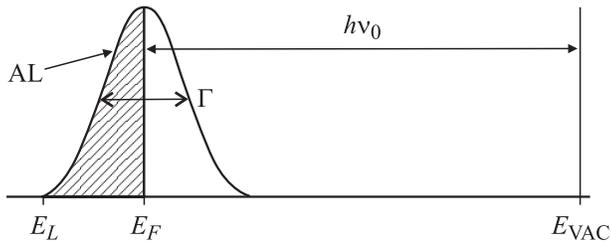


Рис. 4. Модельное представление аккумуляционного слоя как симметричной зоны объемных состояний с полушириной Γ , расположенной на уровне Ферми.

превышает потенциальный барьер $hv_0 = \varphi$. Значение фотоэмиссионного порога hv_0 определялось из экспериментальных спектров. В пороговом диапазоне энергий возбуждения $hv_0 + 0.02 < hv < hv_0 + 2.50$ eV и при не зависящем от энергии квантов hv матричном элементе возбуждения выражение (1) достаточно хорошо описывает изменение фотоэмиссионного тока для чистых поверхностей металлов и полупроводников. В случае фотоэмиссии из AL необходимо учитывать тот факт, что матричный элемент M_S может зависеть от энергии квантов возбуждающего света hv . Кроме того, под действием адсорбции с ростом покрытия изменяются энергетические параметры AL.

Для расчета фотоэмиссии $I_S(hv)$ из аккумуляционного слоя полагаем, что на уровне Ферми E_F расположена одна зона объемных состояний с полушириной Γ (рис. 4), причем можно считать $\Gamma \approx E_L$. Следуя расчетам [19], будем полагать, что основной вклад в фотоэмиссию вносят оптические переходы с электронных состояний данной зоны, имеющей следующее распределение локальной плотности ρ :

$$\rho = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_F)^2 - \Gamma^2}. \quad (2)$$

В этом случае матричный элемент фотоэмиссии может быть представлен в виде

$$|M_S|^2 = \frac{c_1}{4} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{hv - c_2 + c_3/2}{\sqrt{2} \cdot c_4} \right) \right] \times \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{hv - c_2 - c_3/2}{\sqrt{2} \cdot c_5} \right) \right], \quad (3)$$

где c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 — положительные константы, $\operatorname{erf}(x)$ — функция ошибки.

При известной величине работы выхода значение матричного элемента $|M_S|^2$ может быть определено при минимизации среднеквадратичного отклонения между экспериментальным фотоэмиссионным спектром $I_S(hv)$ и теоретически рассчитанным по формулам (1), (3). Погрешность при минимизации не превышала 7%. Рис. 5 иллюстрирует возможности данного подхода. Кривая 1 представляет экспериментальный спектр $I_S(hv)$ для Ва-покрытия 0.4 ML на *n*-GaN. Рассчитанный спектр

фотоэмиссии, кривая 2 (сплошная линия), практически совпадает с экспериментальным. Матричный элемент фотоэмиссии $|M_S|^2$, соответствующий данному спектру, представлен кривой 3 на рис. 5.

Аналогичные расчеты были проведены для спектров $I_S(hv)$ в широком диапазоне субмонослойных Cs- и Ва-покрытий на *n*-GaN(0001). Расчеты матричного элемента для обоих интерфейсов и всех изученных покрытий в диапазоне 0.1–1.3 ML показали, что матричный элемент целиком локализован в области прозрачности, причем происходит достаточно быстрый спад величины $|M_S|^2$ при увеличении фотовозбуждения на 2.0–2.5 eV от порога фотоэмиссии hv_0 .

Полученные значения и спектральная зависимость матричных элементов позволяют также определить параметры зоны $\Gamma \approx E_L$, используя выражение (4) для матричного элемента фотоэмиссии из локальной зоны на уровне Ферми в рамках теории Урбаха [19]

$$M_S^2 = c \frac{\Gamma}{|\varepsilon|^2} \times \left\{ \frac{E_F - hv}{\Gamma} \left[\operatorname{arctg} \left(-\frac{E_F + hv_0}{\Gamma} \right) - \operatorname{arctg} \left(-\frac{E_F + hv}{\Gamma} \right) \right] + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{(E_F + hv_0)^2 + \Gamma^2}{(E_F + hv)^2 + \Gamma^2} \right| \right\} \frac{1}{(hv)^2}. \quad (4)$$

Таким образом, проведенные расчеты позволили, исходя из экспериментальных спектров фотоэмиссии $I_S(hv)$, получить как значение и спектральную зависимость матричного элемента, так и параметры аккумуляционного слоя $\Gamma \approx E_L$. В таблице приведены данные, полученные для нескольких Cs- и Ва-покрытий на *n*-GaN(0001).

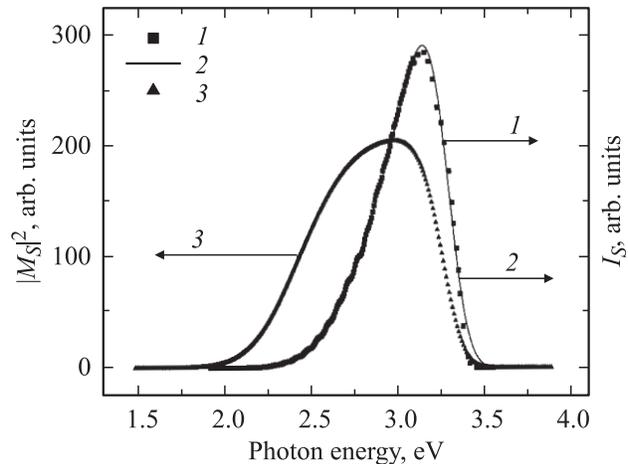


Рис. 5. Спектральная зависимость фототока $I_S(hv)$ при возбуждении *s*-поляризованным светом для интерфейса Ва/*n*-GaN(0001) при Ва-покрытии 0.4 ML: 1 — экспериментальная спектральная зависимость, 2 — рассчитанная зависимость, 3 — соответствующий матричный элемент фотоэмиссии $|M_S|^2$.

Параметры аккумуляционного слоя для интерфейсов Cs/n-GaN(0001) и Ва/n-GaN(0001) при различных покрытиях Cs и Ва

Адсорбат	Покрытие, ML	$h\nu_0, \text{eV}$	Полуширина матричного элемента, eV	Полуширина AL $\Gamma \approx E_L, \text{eV}$
Ba	0.4	1.95	0.75	0.2
Cs	0.18	1.95	0.6	0.15
Cs	0.25	1.63	1.4	0.4
Cs	0.5	1.45	1.8	0.5

Из таблицы видно, что при одинаковых фотоэмиссионных порогах адсорбция Cs приводит к формированию меньшего по энергии E_L аккумуляционного слоя, чем при адсорбции Ва. Как показывают экспериментальные и теоретические данные, дальнейшее увеличение Ва-покрытия больше чем 0.4 ML не приводит к сколько-нибудь заметному изменению фотоэмиссионного спектра и, следовательно, параметры слоя AL стабилизируются на значении $E_L = 0.2 \text{ eV}$ при достижении минимума работы выхода. Более существенные изменения параметров слоя происходят с ростом цезиевого покрытия, а именно наблюдается эффект значительного увеличения энергии до значения $E_L = 0.5 \text{ eV}$ при Cs-покрытии 0.5 ML. После данного покрытия, соответствующего минимуму работы выхода, параметры слоя AL стабилизируются и не изменяются с ростом Cs-покрытия вплоть до 1.3 ML. Проведенный анализ показывает, что адсорбция Cs является наилучшим методом для создания аккумуляционного слоя и управления его параметрами.

Список литературы

- [1] R. Sweda. Gallium Nitride & Related Wide Bandgap Materials & Devices: a Market and Technology. Overview 1998–2003. 2nd ed. Elsevier Adv. Technol., Oxford, U.K. (2000).
- [2] Nitride semiconductors / Eds. P. Ruterana, M. Albrecht, J. Nuegebauer. Handbook on Materials & Devices. Wiley–VCH, Verlag GmbH & Co, KFA, Wienheim (2003). 270 p.
- [3] Р.З. Бахтизин, Ч.-Ж. Шуе, Ч.-К. Шуе, К.-Х. Ву, Т. Сакурай. УФН **174**, 383 (2004).
- [4] G. Martinez-Criado, A. Cros, A. Cantarero, R. Dimitrov, O. Ambacher, M. Stutzman. J. Appl. Phys. **88**, 3470 (2000).
- [5] F. Degave, P. Ruterana, G. Nouet, J.H. Je, C.C. Kim. J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 13 019 (2002).
- [6] S. Nakamura, G. Fasol. The blue Laser Diode: GaN Based Light Emitter and Lasers. Springer, Berlin (1997). 343 p.
- [7] J.M. Kikkawa, D.D. Awschalom. Science **387**, 473 (2000).
- [8] F. Machuca, Y. Sun, Z. Liu, K. Ioakeimidi, P. Pianetta, R.F.W. Pease. J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 3042 (2000).
- [9] F. Machuca, Y. Sun, Z. Liu, P. Pianetta, W.E. Spicer, R.F.W. Pease. J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 2721 (2002).
- [10] G.V. Benemanskaya, V.S. Vikhnin, N.M. Shmidt, G.E. Frank-Kamenetskaya, I.V. Afanasiev. Appl. Phys. Lett. **85**, 1365 (2004).
- [11] И.В. Афанасьев, Г.В. Бенеманская, Г.Э. Франк-Каменецкая, В.С. Вихнин, Н.М. Шмидт. Патент РФ на изобретение № 2249877 (2005).
- [12] L.O. Olsson, C.B.M. Andersson, M.C. Hakansson, J. Kanski, L. Ilver, U.O. Karlsson. Phys. Rev. Lett. **76**, 3626 (1996).
- [13] I. Mahboob, T.D. Veal, C.F. McConville. Phys. Rev. Lett. **92**, 036 804 (2004).
- [14] Г.В. Бенеманская, Д.В. Дайнека, Г.Э. Франк-Каменецкая. ЖЭТФ **114**, 2145 (1998).
- [15] G.V. Benemanskaya, D.V. Daineka, G.E. Frank-Kamenetskaya. Surf. Rev. Lett. **5**, 91 (1998).
- [16] G.V. Benemanskaya, D.V. Daineka, G.E. Frank-Kamenetskaya. J. Phys.: Condens. Matter. **11**, 6679 (1999).
- [17] G.V. Benemanskaya, D.V. Daineka, G.E. Frank-Kamenetskaya. Surf. Sci. **523**, 211 (2003).
- [18] A.M. Brodsky, M.I. Urbakh. Progr. Surf. Sci. **15**, 121 (1984).
- [19] Г.В. Бенеманская, М.Н. Лапушкин, М.И. Урбах. ЖЭТФ **102**, 1664 (1992).
- [20] A. Liebsch, G.V. Benemanskaya, M.N. Lapushkin. Surf. Sci. **302**, 303 (1994).
- [21] M.-H. Kim, S.-N. Lee, Ch. Huh. Phys. Rev. B **61**, 10 966 (1999).
- [22] V.E. Bougrov, M.E. Levinstein, S.L. Rumyantsev, A.C. Zubrilov. In: Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe / Eds. M.E. Levinstein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (2001). P. 1–30.