

07

Электронная структура нанointерфейса Cs/*n*-GaN(0001)

© Г.В. Бенеманская¹, М.Н. Лапушкин^{1,¶}, Д.Е. Марченко²,
С.Н. Тимошнев³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Elektronenspeicherring BESSY II, Berlin, Germany

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет РАН, Санкт-Петербург, Россия

[¶] E-mail: Lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 23 мая 2017 г.

Впервые проведены фотоэмиссионные исследования методом фотоэлектронной спектроскопии *in situ* электронной структуры поверхности *n*-GaN(0001) и интерфейса Cs/*n*-GaN(0001) в диапазоне субмонослойных Cs-покрытий. Изучены спектры фотоэмиссии из валентной зоны, спектры поверхностных состояний и остовных уровней Ga 3*d*, Cs 4*d* и Cs 5*p* при синхротронном возбуждении в диапазоне энергий фотонов 50–150 eV. Обнаружена эволюция спектра поверхностных состояний вблизи максимума валентной зоны при адсорбции атомов Cs. Показан металлический характер нанointерфейса Cs/*n*-GaN(0001).

DOI: 10.21883/PJTF.2018.06.45767.16885

Широкозонные полупроводники нитриды III группы представляют большой интерес благодаря их интенсивному использованию в оптоэлектронных приборах, работающих в широком спектральном диапазоне от инфракрасного до ультрафиолетового. GaN также является наиболее перспективным материалом для создания новых электронных устройств на основе наногетероструктур, работающих в агрессивных средах, при повышенных температурах и мощностях.

Наиболее полную информацию об электронной структуре дают результаты фотоэмиссионных исследований с помощью фотоэлектронной спектроскопии. Электронная структура GaN(0001) довольно подробно исследована экспериментально [1–6] и теоретически [7–11]. Спектр фотоэмиссии в области валентной зоны представляет собой

слабоструктурированную полосу шириной ~ 9 eV ниже края валентной зоны E_{VBM} с некоторыми особенностями в спектре, природа которых, как правило, связана с поверхностными состояниями [7,9]. Спектр поверхностных состояний зависит от различных атомных структур на Ga-полярной поверхности GaN(0001). Например, для GaN(0001)- 2×2 в точке Γ были обнаружены поверхностные состояния вблизи E_{VBM} в запрещенной зоне, а для GaN(0001)- 1×1 в точке Γ таких состояний в запрещенной зоне не найдено [2,3]. Следует отметить, что энергетическое положение поверхностного состояния вблизи E_{VBM} зависит от подготовки образца [4].

Проведенные расчеты электронной структуры [7–11] для различных реконструкций GaN(0001) показывают наличие в Γ -точке спектра поверхностных состояний, природа которых связана с N *p*- и Ga *s-p*-орбиталями оборванных связей. Так, в [8] для поверхности GaN(0001)- 2×2 рассчитано распределение плотности поверхностных состояний оборванных связей атомов Ga и получено, что в запрещенной зоне существуют заполненные поверхностные состояния.

Электронная структура интерфейса Cs/*n*-GaN(0001) до сих пор недостаточно изучена. В основном исследования были направлены на получение подложек Cs/O/*p*-GaN(0001) с малым отрицательным электронным сродством [12,13]. Было показано, что адсорбция Cs на *p*-GaN(0001) приводит к сильному изгибу зон и подавлению собственных поверхностных состояний подложки [14]. Поверхностные состояния вблизи уровня Ферми (E_{F}), индуцированные адсорбцией Cs были найдены методом пороговой фотоэмиссионной спектроскопии [15].

Существует ряд расчетов адсорбции Cs на GaN [10,11,16,17]. При адсорбции Cs на *n*-GaN(0001)- 2×2 показано, что при покрытиях 0.33 монослоя (ML) происходит формирование зоны около E_{F} , образованной при гибридизации орбиталей Cs *6s*, Cs *5p* и Ga *4p* [10]. Других состояний в области валентной зоны не найдено. Показано, что при покрытиях $\theta = 0.33$ ML разница между энергиями связи при адсорбции Cs на различных адсорбционных местах незначительна. Однако более предпочтительна адсорбция Cs на позициях B_{N} (мостиковая позиция между атомами N) и H_3 (hollow, ямочная позиция). В этом случае энергия связи адсорбции составляет 2.04 eV. Увеличение Cs-покрытия до 1 ML приводит к уменьшению энергии адсорбции до 0.5 eV, и наиболее предпочтительной становится позиция B_{N} .

В настоящей работе впервые проведены исследования фотоэмиссии наноиного интерфейса Cs/*n*-GaN(0001) при субмонослойных покрытиях в широком диапазоне энергий возбуждения от 50 до 150 eV, что позволило изучить фотоэмиссию и электронную структуру поверхностного слоя *n*-GaN(0001) и наноиного интерфейса Cs/*n*-GaN(0001), а также определить характер интерфейса.

Фотоэмиссионные исследования были выполнены на российско-германском канале синхротрона BESSY II (Берлин, Германия) с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии при возбуждении в диапазоне энергий фотонов 50–150 eV. Регистрировались фотоэлектроны по нормали к поверхности, возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45°. Исследования образцов *n*-GaN(0001) и интерфейса Cs/*n*-GaN(0001) проводились *in situ* в вакууме $P < 5 \cdot 10^{-10}$ Torr при комнатной температуре. Регистрировались спектры в области валентной зоны, спектры поверхностных состояний, а также спектры остовных уровней Ga 3*d*, Cs 4*d* и Cs 5*p*. Полное энергетическое разрешение составляло 50 meV.

Образец *n*-GaN(0001) толщиной $\sim 4 \mu\text{m}$ выращен методом осаждения из металлоорганических соединений на сапфировой подложке и легирован Si ($\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Образец имел отрелаксированную систему протяженных дефектов с когерентным согласованием доменов мозаичной структуры и образованием дилатационных границ с низкой плотностью дислокаций $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ и подвижностью электронов $\sim 600 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ширина запрещенной зоны $E_g = 3.4 \text{ eV}$. Данные рентгеновского дифракционного анализа указывают на высокоупорядоченную структуру в слоях GaN. Поверхностная морфология образцов исследована с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Данные АСМ свидетельствуют об атомарно-гладкой поверхности образцов GaN при среднеквадратичной шероховатости $\sim 1 \text{ nm}$.

Перед фотоэмиссионными исследованиями образцы подвергались отжигу *in situ* при температуре $\sim 900 \text{ K}$. Атомарно-чистый Cs напылялся пошагово на чистую поверхность образца из стандартного источника. Отметим, что за один монослой Cs принимается концентрация $5.2 \cdot 10^{14} \text{ atom/cm}^2$, при которой формируется укомплектованный слой атомов Cs [18].

Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны *n*-GaN(0001) в диапазоне энергий возбуждения 50–150 eV подробно представлены на рис. 1. Спектры приведены к энергии вершины

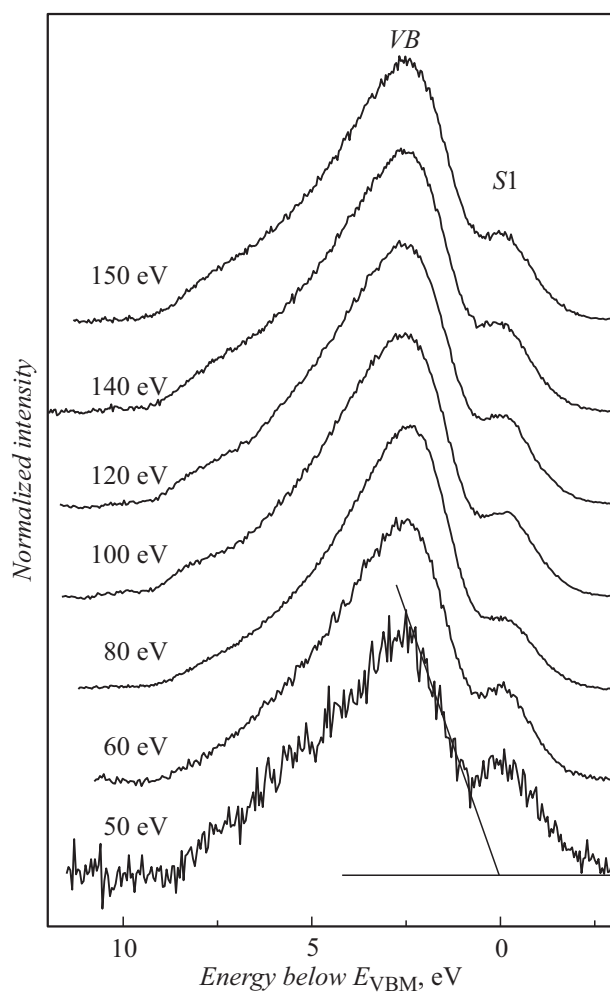


Рис. 1. Нормированные спектры фотоэмиссии в области валентной зоны для чистой поверхности n -GaN(0001) при различных энергиях возбуждения $h\nu$ от 50 до 150 eV. Для энергии возбуждения $h\nu = 50$ eV приведена линейная аппроксимация пика валентной зоны для определения положения E_{VBM} .

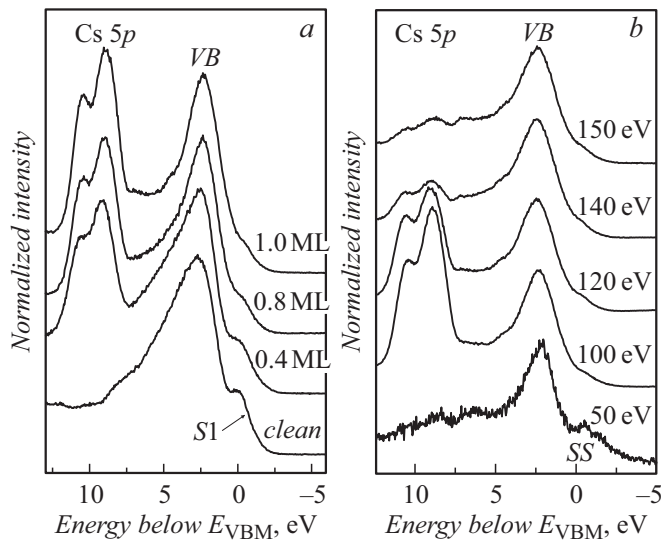


Рис. 2. *a* — нормированные спектры фотоэмиссии для n -GaN(0001) при различных покрытиях цезия. Энергия возбуждения $h\nu = 120$ eV, *b* — спектры нормальной фотоэмиссии в области валентной зоны для нанointерфейса Cs/ n -GaN(0001) при цезиевом покрытии 1.0 ML и различных энергиях возбуждения.

валентной зоны на поверхности E_{VBM} , которая определяется линейной аппроксимацией низкоэнергетического края спектра. Фон вычитался по методу Ширли. В области валентной зоны спектр исходного образца n -GaN(0001) представляет собой слабоструктурированную полосу фотоэмиссии шириной ~ 9 eV. Форма спектров незначительно зависит от энергии возбуждения. Единственная явная особенность $S1$ наблюдается вблизи E_{VBM} в запрещенной зоне и означает металлизацию поверхности, которую можно связать с наличием атомов галлия в поверхностном слое. В расчетах [1,8] показано, что поверхностное состояние $S1$ существует только для поверхности n -GaN(0001)- 2×2 и его природа связана с оборванными связями Ga. Полученные нами спектры находятся также в хорошем согласии с экспериментальными данными [1,14].

Адсорбция Cs в субмонослойном режиме на *n*-GaN(0001) не вызывает существенных изменений в спектрах фотоэмиссии. На рис. 2, *a* представлены спектры фотоэмиссии, нормированные на максимальную интенсивность, при энергии возбуждения $h\nu = 120$ eV. Обнаружено, что адсорбция Cs практически полностью подавляет фотоэмиссию из пика поверхностного состояния *S1* и происходит уменьшение ширины валентной зоны при увеличении Cs-покрытия от 0.4 до 0.8 ML. При дальнейшем увеличении покрытия Cs форма спектра валентной зоны не изменяется. Такое поведение можно связать с подавлением поверхностных состояний GaN(0001), которые расположены при энергиях связи, больших чем 3 eV. Подавление интенсивности поверхностного состояния *S1* ранее наблюдалось при адсорбции кислорода и воды на GaN(0001)- 2×2 [1,2]. Полученные нами результаты хорошо согласуются с расчетом электронной структуры Cs/GaN(0001)- 2×2 для $\theta = 0.33$ ML [10].

Спектры фотоэмиссии в области валентной зоны для Cs/*n*-GaN(0001) при цезиевом покрытии 1.0 ML подробно представлены на рис. 2, *b* в диапазоне энергий возбуждения 50–150 eV. Так же как и для чистой поверхности GaN, спектры валентной зоны для разных энергий возбуждения практически совпадают. Интенсивность пика поверхностных состояний *SS* существенно уменьшается при энергиях возбуждения $h\nu > 80$ eV, а при меньших энергиях возбуждения $h\nu < 60$ eV этот пик явно виден. У нового пика *SS* спектральная зависимость от энергии возбуждения (рис. 2, *b*) существенно отличается от аналогичной зависимости для пика *S1* (рис. 1), которая является значительно более широкой. Дополнительным аргументом в пользу того, что пик *SS* связан с адсорбцией Cs является тот факт, что глубина выхода фотоэлектронов при уменьшении энергии возбуждения уменьшается, а при $h\nu = 50$ eV она является минимальной, что указывает на локализацию данного состояния на поверхности. Ранее появление пика около уровня Ферми, индуцированного адсорбцией атомов Cs, найдено в [15]. Поэтому можно сделать вывод, что зона собственных поверхностных состояний подложки *S1* подавляется, а вместо нее формируется новая зона Cs-состояний *SS*. Можно предположить, что в ней не участвуют *p*-состояния Cs, так как наблюдаемая спектральная зависимость возбуждения Cs 5*p*-дублета (рис. 2, *b*) имеет максимум при энергиях возбуждения $h\nu = 100$ –120 eV, и поэтому, скорее всего, новая зона сформирована в основном *s*-состояниями Cs.

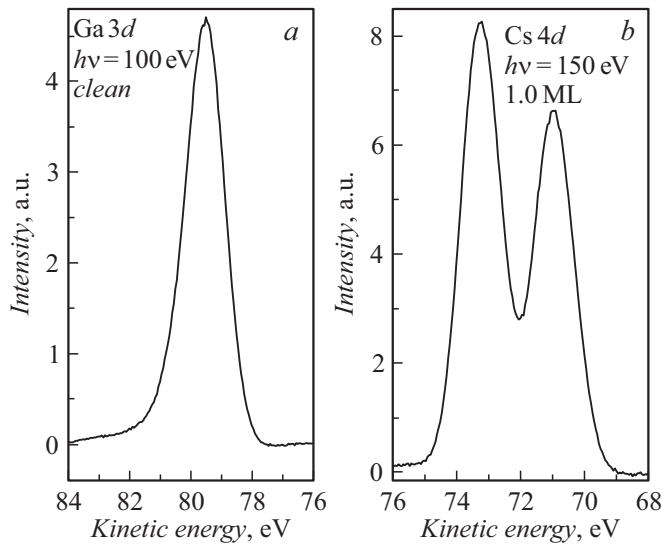


Рис. 3. Спектры нормальной фотоэмиссии остоного уровня Ga 3d для чистой поверхности *n*-GaN(0001) при энергии возбуждения $h\nu = 100$ eV (a) и остоного уровня Cs 4d для интерфейса Cs/*n*-GaN(0001) при цезиевом покрытии 1.0 ML и энергии возбуждения $h\nu = 150$ eV (b).

На рис. 3, a представлена фотоэмиссия из остоного уровня Ga 3d для чистой поверхности GaN при энергии возбуждения 100 eV. На рис. 3, b показан дублет остоного уровня Cs 4d при покрытии Cs 1.0 ML на поверхности GaN, энергия возбуждения 150 eV. Исследование фотоэмиссии из остоных уровней Ga 3d и Cs 4d свидетельствует о том, что форма остоных пиков при адсорбции Cs не изменяется, а происходит уменьшение интенсивности пика Ga 3d в 2 раза и рост интенсивности дублета Cs 4d.

Исследована адсорбция Cs на поверхности *n*-GaN(0001) в суб-монослойном режиме и в широком диапазоне энергий возбуждения. Найдено, что чистая поверхность *n*-GaN(0001) и нанointерфейс Cs/*n*-GaN(0001) проявляют металлический характер. Обнаружена эволюция спектра поверхностных состояний вблизи максимума валентной зоны при адсорбции Cs.

Авторы благодарят Г.Э. Франк-Каменецкую и Н.М. Шмидт за помощь в экспериментальных исследованиях. Авторы выражают благодарность центру Гельмгольца в Берлине за предоставление возможности проведения экспериментов на синхротроне BESSY II и сотрудникам российско-германского канала за помощь во время подготовки и проведения экспериментальных исследований.

Список литературы

- [1] Lorenz P., Gutt R., Haensel T., Himmerlich M., Schaefer J.A., Krischok S. // *Phys. Status Solidi C*. 2010. V. 7. N 2. P. 169–172.
- [2] Widstrand S.M., Magnusson K.O., Johansson L.S.O., Oshima M. // *Surf. Sci.* 2005. V. 584. N 2-3. P. 169–178.
- [3] Dhesi S.S., Stagarescu C.B., Smith K.E., Doppalapudi D., Singh R., Moustakas T.D. // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 56. N 16. P. 10271–10275.
- [4] Himmerlich M., Lymperakis L., Gutt R., Lorenz P., Neugebauer J., Krischok S. // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88. N 12. P. 125304(1–7).
- [5] Grodzicki M., Mazur P., Zuber S., Brona J., Ciszewski A. // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 304. P. 20–23.
- [6] Chao Y.-C., Stagarescu C.B., Downes J.E., Ryan P., Smith K.S., Hanser D., Bremser M.D., Davis R.F. // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. N 24. P. R15586–R15589.
- [7] Strasser T., Solterbeck C., Starrost F., Schattke W. // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60. N 16. P. 11577–11585.
- [8] Segev D., Van de Walle C.G. // *J. Cryst. Growth*. 2007. V. 300. N 1. P. 199–203.
- [9] Wang F.-H., Krüger P., Pollmann J. // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 64. N 3. P. 035305(1-8).
- [10] Du Y., Chang B., Wang X., Zhang J., Li B., Wang M. // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. N 19. P. 7425–7429.
- [11] Ptasinska M., Sołtys J., Piechota J., Krukowski S. // *Vacuum*. 2014. V. 99. P. 166–174.
- [12] Wu C.I., Kahn A. // *Appl. Surf. Sci.* 2000. V. 162–163. P. 250–255.
- [13] Machuca F., Sun Y., Liu Z., Ioakeimidi K., Pianetta P., Pease R.F.W. // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2000. V. 18. N 6. P. 3042–3046.
- [14] Kampen T.U., Eyckeler M., Moench W. // *Appl. Surf. Sci.* 1998. V. 123–124. P. 28–32.
- [15] Benemanskaya G.V., Lapushkin M.N., Timoshnev S.N. // *Surf. Sci.* 2009. V. 603. P. 2474–2478.

- [16] *Ji Y., Du Y., Wang M.* // *Sci. World J.* 2014. V. 2014. P. 490853 (1–6).
- [17] *Chugh M., Ranganathan M.* // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. N 15. P. 8076–8086.
- [18] *Fedorus A.G., Naumovets A.G., Vedula Yu.S.* // *Phys. Status Solidi A.* 1972. V. 13. N 2. P. 445–456.