

09.1;13.1;13.2

Пленение излучения и субзонный пик в спектрах квантового выхода фотоэмиссии из p -GaAs(Cs,O)

© В.С. Хорошилов^{1,2}, Д.Е. Протопопов^{1,2}, Д.М. Казанцев^{1,2}, Г.Э. Шайблер^{1,2}, В.Л. Альперович^{1,2}¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: alper_v@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 октября 2022 г.

В окончательной редакции 28 октября 2022 г.

Принято к публикации 28 октября 2022 г.

В спектрах квантового выхода фотоэмиссии из p -GaAs(Cs,O), измеренных в геометрии „на отражение“, обнаружен пик при энергии фотонов, меньшей ширины запрещенной зоны GaAs. Показано, что возникновение пика связано с пленением слабопоглощаемого излучения из-за диффузного рассеяния на шероховатой задней грани эпитаксиальной структуры. Обсуждаются возможные микроскопические механизмы возникновения пика: эффект Франца–Келдыша в поверхностном электрическом поле и модифицированные адсорбцией оптические переходы в адатомах цезия.

Ключевые слова: фотоэмиссия, GaAs, отрицательное электронное сродство, спектры квантового выхода.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.01.54053.19401

Нанесение субнанометровых слоев цезия и кислорода на атомарно-чистую поверхность p -GaAs снижает потенциальный барьер для выхода электронов в вакуум до состояния с отрицательным эффективным электронным сродством (ОЭС) $\chi^* \approx -0.2$ eV. Благодаря высокому квантовому выходу фотоэмиссии ОЭС-фотокатоды на основе p -GaAs(Cs,O) широко используются в фотоумножителях и источниках электронов [1]. Интерес к поверхностям с небольшим положительным электронным сродством (ПЭС) $\chi^* \approx 0.2-0.4$ eV связан с возможностью повышения эффективности преобразования солнечной энергии [2]. В работах [3,4] переход между состояниями поверхности p -GaAs(Cs,O) с ОЭС и ПЭС изучался методом спектроскопии квантового выхода фотоэмиссии (КВФЭ) при освещении со стороны эмитирующей поверхности (геометрия „на отражение“). В такой геометрии ранее наблюдался только монотонный рост КВФЭ при увеличении энергии фотонов, обусловленный увеличением коэффициента поглощения в области межзонных переходов [1]. В настоящей работе в спектрах КВФЭ поверхностей p -GaAs(Cs,O) впервые экспериментально наблюдались особенности в виде ступеньки или пика при субзонной (меньшей ширины запрещенной зоны GaAs $\varepsilon_g = 1.43$ eV) энергии фотонов.

Эксперименты проводились на p -GaAs(001) толщиной $d_p = 4 \mu\text{m}$ с концентрацией дырок $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, выращенном методом эпитаксии из металлоорганических соединений на полупрозрачных подложках i -GaAs толщиной $d_i = 400 \mu\text{m}$ с шероховатой (матовой) задней гранью. Атомарно-чистые поверхности получались удалением оксидов в растворе HCl в изопропиловом спирте в атмосфере сухого азота с последующим переносом в сверхвысоковакуумную установку без контакта с воздухом и прогревом в вакууме при температуре 750 K [5].

Нанесением цезия и кислорода поверхность активировалась до состояния с ОЭС. Затем на активированную поверхность наносился избыточный кислород или цезий, что приводило к переходу от ОЭС к ПЭС и деградации тока фотоэмиссии [3,4]. В процессе деградации измерялись спектры КВФЭ в геометрии на отражение. Нанесение цезия и кислорода, а также измерение спектров проводилось при температуре образца 295 K.

Сплошными линиями на рис. 1, *a* показаны спектры КВФЭ, измеренные при нанесении избыточного кислорода на поверхность p -GaAs(Cs,O), предварительно активированную до состояния с ОЭС. Увеличение номера спектра соответствует увеличению дозы кислорода (в Лэнгмюрах, L): спектр 1 — 0 L, 2 — 0.04 L, 3 — 0.08 L, 4 — 0.12 L, 5 — 0.16 L, 6 — 0.20 L, 7 — 0.25 L. Хотя в этих спектрах квантовый выход монотонно возрастает с увеличением энергии фотонов $\hbar\omega$, в субзонной области наблюдается отчетливая „ступенька“ при $\hbar\omega = 1.365 \pm 0.003$ eV. После прогрева образца и повторного активирования был проведен эксперимент по нанесению избыточного цезия (рис. 1, *b*). Спектры на рис. 1, *b* соответствуют дозам Cs (в монослоях, ML): 1 — 0 ML, 2 — 0.26 ML, 3 — 0.36 ML, 4 — 0.43 ML, 5 — 0.49 ML, 6 — 0.52 ML, 7 — 0.57 ML. Видно, что при цезиевой деградации эволюция спектров отличается от кислородной: с увеличением дозы избыточного цезия субзонная ступенька превращается в пик.

В геометрии на отражение субзонные особенности в виде ступеньки и пика наблюдаются, насколько нам известно, впервые. Мы полагаем, что причина этих особенностей связана с эффектом „пленения“ слабопоглощаемого излучения в эпитаксиальной структуре. Благодаря диффузному рассеянию на матовой задней грани и малому углу полного внутреннего отражения

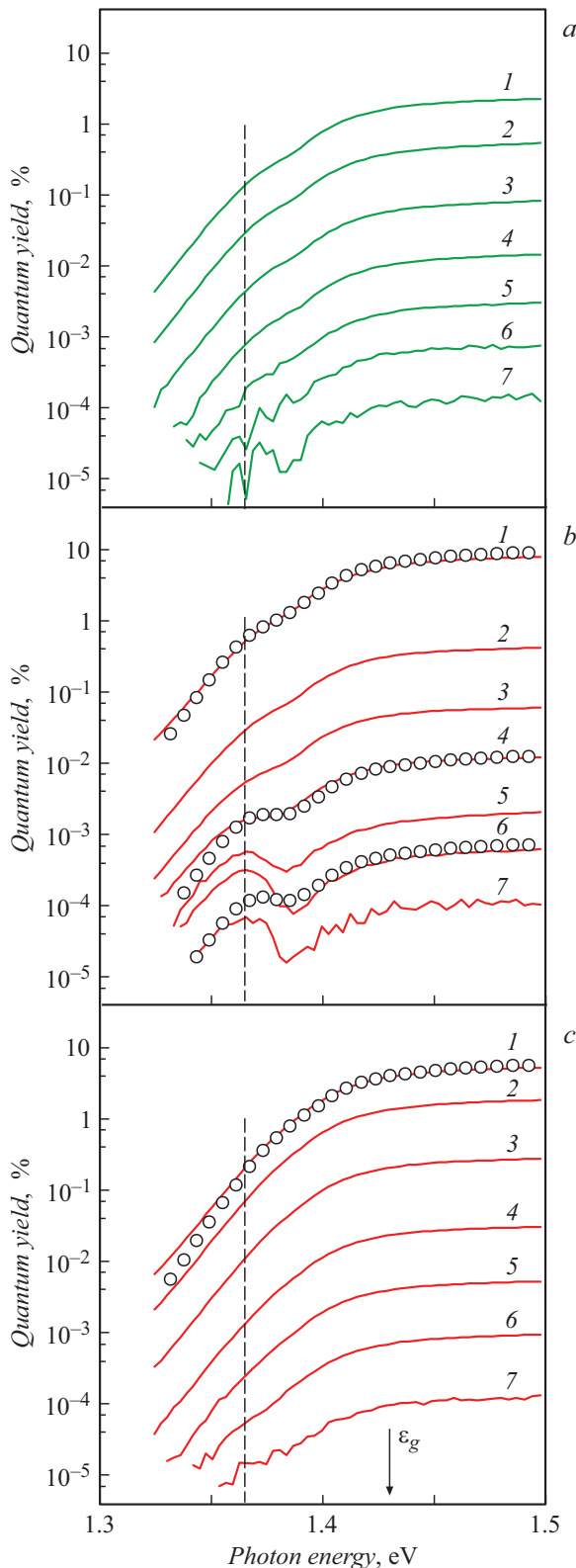


Рис. 1. Эволюция спектров квантового выхода фотоэмиссии при нанесении избыточного кислорода (*a*) и цезия (*b, c*) на поверхность *p*-GaAs(Cs,O), активированные до состояния с ОЭС. *a, b* — спектры образца с матовой задней гранью, *c* — спектры после полировки задней грани. Точками показаны расчетные спектры с различными параметрами S_d и R_d (см. текст).

на зеркальной передней грани (16°) такое излучение может многократно проходить через структуру, порождая вклад в фотоэмиссию на каждом проходе *p*-слоя. При этом квантовый выход приблизительно пропорционален $N\alpha_p d_p$, где N — характерное число проходов, α_p — коэффициент поглощения *p*-слоя. Увеличение $\hbar\omega$ сначала приводит к росту квантового выхода, поскольку α_p растет, а N практически не меняется. Дальнейшее увеличение поглощения в *p*-слое и подложке приводит к уменьшению числа проходов N и, как следствие, к замедлению роста или падению квантового выхода. В спектрах КВФЭ при этом возникает ступенька или пик соответственно. Наконец, когда свет полностью поглощается при первом проходе структуры, квантовый выход вновь растет с $\hbar\omega$ из-за роста α_p .

Для проверки данной гипотезы мы отполировали заднюю грань образца и провели повторный эксперимент по цезиевой деградации активированной поверхности. На рис. 1, *c* показаны спектры КВФЭ, измеренные в этом эксперименте при тех же дозах избыточного цезия, что и в первом эксперименте (в пределах погрешности определения дозы $\sim 20\%$). Видно, что в субзонной области $\hbar\omega < \varepsilon_g$ в спектрах наблюдается экспоненциальное крыло, соответствующее краю межзонного поглощения в *p*-GaAs [6], а особенности в виде ступеньки или пика полностью отсутствуют. Это подтверждает гипотезу о связи субзонных особенностей с пленением излучения из-за диффузного рассеяния на шероховатой задней грани эпитаксиальной структуры.

Для количественного обоснования этой гипотезы мы провели численный расчет спектров КВФЭ с учетом многократных отражений света от передней и задней грани структуры. Коэффициенты поглощения света в *p*-слое [6] и подложке [7] показаны на рис. 2. На каждом проходе света по структуре проводился расчет фототока по известным формулам [1], при этом в *p*-слое учитывалось только межзонное поглощение; при расчете затухания света учитывалось также поглощение на дырках. Интенсивность света, отраженного от задней грани, складывалась из диффузной компоненты с долей S_d и зеркальной компоненты с долей $1 - S_d$. Наряду с S_d параметром расчета был коэффициент отражения диффузной компоненты R_d . Диффузная компонента распределялась по углам по закону Ламберта, т. е. пропорционально косинусу угла отражения.

На рис. 1 результаты расчета, показанные точками, сопоставлены с некоторыми характерными экспериментальными спектрами (1, 4, *b* на рис. 1, *b* и 1 на рис. 1, *c*). Видно, что расчет с зеркальным отражением от задней грани ($S_d = R_d = 0$) хорошо описывает спектры образца с полированной задней гранью (рис. 1, *c*). Расчет со смешанным диффузно-зеркальным отражением ($S_d = 0.2$, $R_d = 0.95$) описывает ступеньку на спектре 1 образца с матовой задней гранью (рис. 1, *b*). Спектр 4 с небольшим субзонным пиком описывается расчетом с $S_d = 0.75$ и $R_d = 1$. Спектр 6, соответствующий большим дозам цезия, сопоставлен с расчетом с полностью диффузным

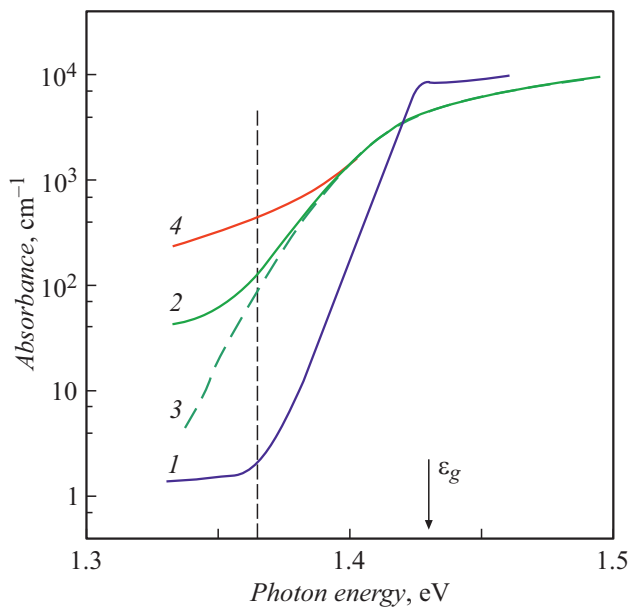


Рис. 2. Спектры коэффициента поглощения подложки *i*-GaAs [7] (1), слоя *p*-GaAs [6] (2) и области поверхностного электрического поля [8] (4). Кривой 3 показан коэффициент поглощения *p*-GaAs с учетом только межзонных переходов. Вертикальной линией отмечено положение субзонного пика.

отражением ($S_d = R_d = 1$). Видно, что амплитуда пика в экспериментальном спектре 6 значительно больше, чем в расчете. Кроме того, ясно, что нанесение цезия на переднюю грань структуры не может влиять на параметры отражения света от задней грани. Таким образом, предложенная модель не описывает эволюцию субзонного пика в эксперименте по цезиевой деградации.

Одной из возможных причин появления субзонного пика может быть эффект Франца–Келдыша в области поверхностного поля (ОПП). Известно, что нанесение цезия на поверхность *p*-GaAs приводит к резкому увеличению поверхностного поля из-за ионизации Cs-индуцированных поверхностных состояний [5]. Коэффициент поглощения с учетом эффекта Франца–Келдыша в поверхностном поле, рассчитанный при изгибе зон 0.7 eV и ширине ОПП 10 nm (кривая 4 на рис. 2 [8]), существенно выше, чем без поля. Расчет показал, однако, что из-за малой толщины ОПП относительный вклад эффекта Франца–Келдыша в спектр КВФЭ составляет менее 1.5% и не может объяснить наблюдаемый рост субзонного пика при нанесении цезия.

Другое возможное объяснение пика связано с оптическими переходами в цезиевом адсорбционном слое. В изолированных атомах цезия переходы $6s \rightarrow 6p_{1/2}$ и $6s \rightarrow 6p_{3/2}$ происходят при энергиях 1.39 и 1.45 eV, близких к ширине запрещенной зоны GaAs, с силами осцилляторов 0.35 и 0.72 соответственно [9]. Можно предположить, что эти переходы, сдвинутые и уширенные из-за взаимодействия с GaAs, могут дать значимый вклад в формирование субзонных особенностей спектров КВФЭ.

При этом энергия основного (заполненного) состояния лежит вблизи середины запрещенной зоны GaAs [5,10], поэтому электроны в возбужденном состоянии попадают в зону проводимости и могут выйти в вакуум. Используя полуширину перехода, полученную из измеренной формы пика (~ 20 meV), мы оценили сечение в максимуме полосы поглощения $\sigma_0 \sim 6 \cdot 10^{-16}$ cm² [11], что дает значительную вероятность поглощения фотона при однократном прохождении монослоя цезия $P = \sigma_0 N_{Cs} \sim 0.4$, где $N_{Cs} \sim 7 \cdot 10^{14}$ cm⁻² — плотность адатомов [5]. Таким образом, оценка не противоречит сделанному предположению о природе пика. Вероятно, однако, что это оценка сверху, поскольку полуширина полосы поглощения может составлять не сотые, а десятые доли электрон-вольта [12], и субзонный пик может быть сформирован не максимумом полосы, а ее низкоэнергетическим крылом.

В заключение отметим, что в спектрах квантового выхода фотоэмиссии *p*-GaAs(Cs,O) в геометрии на отражение обнаружены особенности в виде ступеньки и пика при энергии фотонов, меньшей ширины запрещенной зоны GaAs. Экспериментально показано, что эти особенности связаны с диффузным отражением света на матовой задней грани эпитаксиальной структуры. Расчет подтверждает возможность формирования подобных особенностей за счет эффекта пленения излучения. Оценки не подтверждают гипотезу об эффекте Франца–Келдыша как микроскопической причине появления пика и согласуются с гипотезой о том, что пик возникает благодаря оптическим переходам в адатомах цезия, сдвинутым по энергии и уширенным из-за взаимодействия с GaAs.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-02-00355).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Р.Л. Белл, *Эмиттеры с отрицательным электронным сродством* (Энергия, М., 1978), с 84–102. [R.L. Bell, *Negative electron affinity devices* (Clarendon, Oxford, 1973), p. 65–76].
- [2] J.W. Schwede, T. Sarmiento, V.K. Narasimhan, S.J. Rosenthal, D.C. Riley, F. Schmitt, I. Bargatin, K. Sahasrabudhe, R.T. Howe, J.S. Harris, N.A. Melosh, Z.X. Shen, *Nat. Commun.*, **4**, 157 (2013). DOI: 10.1038/ncomms2577
- [3] А.Г. Журавлев, В.С. Хорошилов, В.Л. Альперович, *Письма в ЖЭТФ*, **105** (10), 645 (2017). DOI: 10.7868/S0370274X17100137 [A.G. Zhuravlev, V.S. Khoroshilov, V.L. Alperovich, *JETP Lett.*, **105** (10), 686 (2017). DOI: 10.1134/S0021364017100149].
- [4] A.G. Zhuravlev, V.S. Khoroshilov, V.L. Alperovich, *Appl. Surf. Sci.*, **483**, 895 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.04.010

- [5] O.E. Tereshchenko, V.L. Alperovich, A.G. Zhuravlev, A.S. Terekhov, D. Paget, Phys. Rev. B, **71** (15), 155315 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.155315
- [6] D.E. Hill, Phys. Rev., **133** (3A), A866 (1964). DOI: 10.1103/PhysRev.133.A866
- [7] M.D. Sturge, Phys. Rev., **127** (3), 768 (1962). DOI: 10.1103/PhysRev.127.768
- [8] И.А. Меркулов, ЖЭТФ, **66** (4), 2314 (1974). [I.A. Merkulov, JETP, **39** (6), 1140 (1974).]
- [9] *Физические величины. Справочник*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, М., 1991), с. 834.
- [10] Г.В. Бенеманская, Д.В. Дайнека, Г.Э. Франк-Каменецкая, ЖЭТФ, **119** (2), 342 (2001). [G.V. Benemanskaya, D.V. Daineka, G.E. Frank-Kamenetskaya, JETP, **92** (2), 297 (2001). DOI: 10.1134/1.1354687].
- [11] В.А. Астапенко, *Взаимодействие излучения с атомами и наночастицами* (Интеллект, Долгопрудный, 2010), с. 156.
- [12] F. Bechstedt, M. Scheffler, Surf. Sci. Rep., **18** (5-6), 145 (1993). DOI: 10.1016/0167-5729(93)90001-6