

Фотоэдс на поверхности p -GaAs с адсорбированными слоями цезия и кислорода

© В.С. Хорошилов,^{1,2} М.М. Верчук,^{1,2} Д.М. Казанцев,^{1,2} С.А. Рожков,^{1,2} Г.Э. Шайблер,^{1,2,3} В.Л. Альперович^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия
e-mail: alper_v@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 июля 2025 г.

В окончательной редакции 22 декабря 2025 г.

Принято к публикации 13 января 2026 г.

Эволюция фотоэдс на поверхности арсенида галлия p -типа при адсорбции цезия и кислорода экспериментально изучена с помощью двух бесконтактных оптических методик — спектроскопии фотоотражения и нового метода модуляции фотоэмиссии, основанного на влиянии поверхностного изгиба зон на квантовый выход фотоэмиссии. Результаты, полученные с помощью обеих методик, совпадают, что подтверждает возможность изучения фотоэдс с помощью метода модуляции фотоэмиссии. Разнонаправленное поведение фотоэдс при адсорбции цезия и кислорода на различных образцах объясняется предположительно различным соотношением вкладов изгиба зон и скорости поверхностной рекомбинации в эволюцию величины фотоэдс.

Ключевые слова: поверхностная фотоэдс, GaAs, фотоотражение, фотоэмиссия.

DOI: 10.61011/JTF.2026.06.63010.185-25

Введение

Известно, что нанесение цезия и кислорода на поверхность p -GaAs позволяет снизить потенциальный барьер для эмиссии электронов до состояния с отрицательным эффективным электронным средством $\chi^* = \chi - \varphi_S < 0$ (ОЭС), при котором уровень вакуума оказывается ниже дна зоны проводимости в объеме полупроводника; здесь χ — истинное электронное средство, φ_S — поверхностный изгиб зон [1]. Благодаря высокому квантовому выходу фотоэмиссии (до $\sim 50\%$ [2]), ОЭС-фотокатоды на основе p -GaAs(Cs,O) и других полупроводников III-V широко используются в источниках холодных и спин-поляризованных электронов [3,4,5]. Переход от поверхности с ОЭС к поверхности с небольшим положительным электронным средством (ПЭС) $\chi^* \approx 0.1-0.4$ eV представляет интерес для выяснения механизмов эмиссии электронов [6], а также для возможного повышения эффективности преобразователей солнечной энергии за счет использования фотонно-усиленной термоэлектронной эмиссии (photon-enhanced thermionic emission, PETE) [7,8].

Зонные диаграммы поверхностей с ОЭС и ПЭС вместе с процессами фотовозбуждения транспорта и эмиссии электронов схематически показаны на рис. 1. На поверхности p -GaAs(Cs,O) истинное средство остается положительным, и состояние с ОЭС формируется благодаря изгибу зон φ_S [1,3] (рис. 1, а). Часть фотоэлектронов отражается от поверхности полупроводника, термализуется и не выходит в вакуум; эти электроны мо-

гут захватываться в приповерхностную потенциальную яму или на поверхностные состояния. Это приводит к частичной экранировке поверхностного электрического поля и возникновению поверхностной фотоэдс — уменьшению изгиба зон [9]. Величина фотоэдс определяется процессами диффузии и дрейфа неравновесных носителей заряда к поверхности, захвата на поверхностные состояния и поверхностной рекомбинации [10,11,12]. В связи с этим измерение фотоэдс может использоваться для изучения этих процессов, в частности, для определения длины диффузии и времени жизни неосновных носителей заряда [13], а также спектра поверхностных электронных состояний [14].

Для измерения фотоэдс на чистой поверхности полупроводника и на поверхностях с адсорбатами применяются бесконтактные методы, часть которых основана на измерении фотоиндуцированных изменений контактной разности потенциалов методом Кельвина [15,16], методом электронного пучка [14,17] или по сдвигу линий в фотоэмиссионных спектрах [11,18,19].

Влияние фотоэдс на изгиб зон и эффективное средство на поверхности p -GaAs(Cs,O) проиллюстрировано на рис. 1 штриховыми линиями. Видно, что уменьшение изгиба зон φ_S приводит к увеличению эффективного электронного средства χ^* на величину фотоэдс V . Увеличение средства χ^* , в свою очередь, приводит к снижению квантового выхода эмиссии фотоэлектронов из полупроводника в вакуум. Известно, что фотоэдс ограничивает количество электронов, эмитированных из

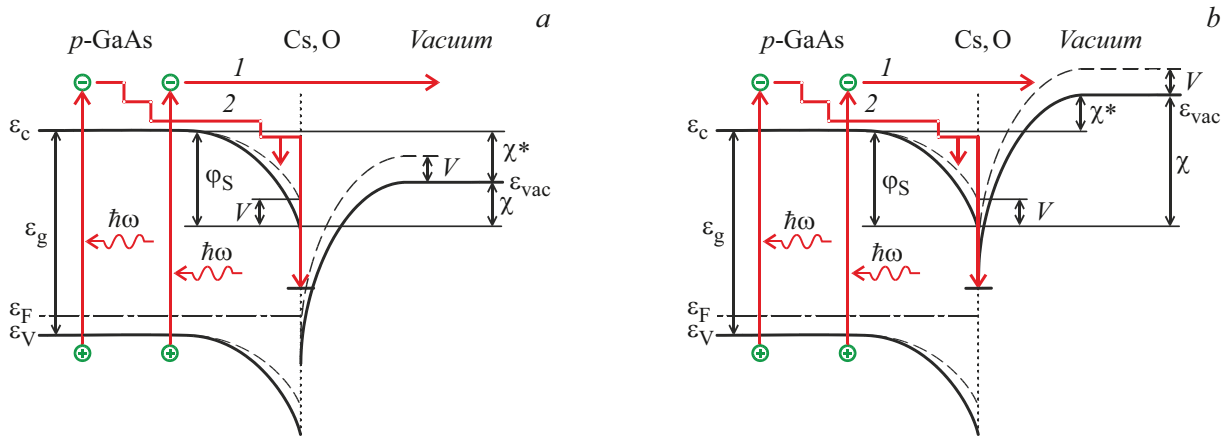


Рис. 1. Зонная диаграмма поверхности *p*-GaAs(Cs,O) с отрицательным (а) и положительным (б) эффективным электронным сродством. Сплошными линиями показана зонная диаграмма в отсутствие освещения поверхности, штриховыми линиями — при освещении светом с энергией фотонов выше порога межзонных переходов. 1 — эмиссия фотоэлектронов в вакуум, 2 — возникновение поверхностной фотоэдс *V*.

p-GaAs(Cs,O) под действием излучения высокой интенсивности [20].

В работах [21,22] поведение фотоэдс на поверхности GaAs(Cs,O) исследовалось с помощью бесконтактного метода модуляционной спектроскопии фотоотражения (ФО). Измерения ФО проводились на поверхности *p*-GaAs, полученного методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) и легированного до уровня $\sim 1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [21], а также на модельных UP⁺-структурах с нелегированной областью толщиной $\sim 100 \text{ nm}$ вблизи поверхности, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [21,22]. При этом было обнаружено, что при поочередной адсорбции цезия и кислорода, нанесение цезия приводит к росту фотоэдс, а нанесение кислорода — к падению фотоэдс, что связывалось с изменениями поверхностного изгиба зон ϕ_S и зависимостью фотоэдс *V* от ϕ_S [12]:

$$V(\phi_S) \propto \exp(\phi_S/kT), \quad (1)$$

где *T* — температура образца, *k* — постоянная Больцмана. На образцах *p*⁺-GaAs, с характерным для ОЭС-фотокатодов высоким уровнем легирования $p \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [1–3], использование метода спектроскопии ФО было затруднено из-за его низкой чувствительности и малой величины фотоэдс [12,21,22].

В работе [23] для изучения фотоэдс на поверхности сильнолегированного *p*⁺-GaAs, была предложена новая методика, основанная на влиянии изгиба зон на ток фотоэмиссии (метод модуляции фотоэмиссии, МФ). При этом эволюция фотоэдс, обнаруженная в [23] на поверхности сильнолегированного *p*⁺-GaAs ($p \approx 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), выращенного методом жидкофазной эпитаксии, отличалась от описанной в работах [21,22]: нанесение Cs приводило к уменьшению фотоэдс, а нанесение O₂ — к ее увеличению. Предположительно на таких образцах эволюция фотоэдс обусловлена

вариациями скорости поверхностной рекомбинации *S*, связанными с формированием и распадом двумерных „металлических“ кластеров цезия на поверхности, которые способствуют переносу неравновесных электронов к центрам рекомбинации [23]. Эффект формирования и распада двумерных цезиевых кластеров на поверхности GaAs ранее наблюдался методами сканирующей туннельной микроскопии [24], спектроскопии характеристических потерь энергии электронов [25,26] и фотоэлектронной спектроскопии [27]. Однако можно предположить также, что разный характер эволюции фотоэдс в работах [21,22,23] вызван не физическими различиями исследуемых образцов, а методическими причинами, поэтому применимость новой методики нуждается в верификации.

Задача настоящей работы состояла в проверке применимости метода модуляции фотоэмиссии путем сравнения результатов, полученных этим методом, с измерениями методом спектроскопии ФО, а также в выяснении возможных причин разного поведения фотоэдс на образцах *p*-GaAs с различной концентрацией дырок. Для проведения совместных измерений методами МФ и ФО использовался образец *p*-GaAs, легированный до уровня $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, для которого применимы оба метода. Результаты измерения фотоэдс при адсорбции цезия и кислорода, полученные обоими методами, хорошо согласуются друг с другом, что свидетельствует о применимости метода МФ. Обсуждаются возможные механизмы, определяющие эволюцию фотоэдс на поверхности *p*-GaAs(Cs,O).

1. Методика эксперимента

Измерения были выполнены на эпитаксиальном *p*-GaAs(001) толщиной $\sim 4 \mu\text{m}$, выращенном методом жидкофазной эпитаксии на полуизолирующих

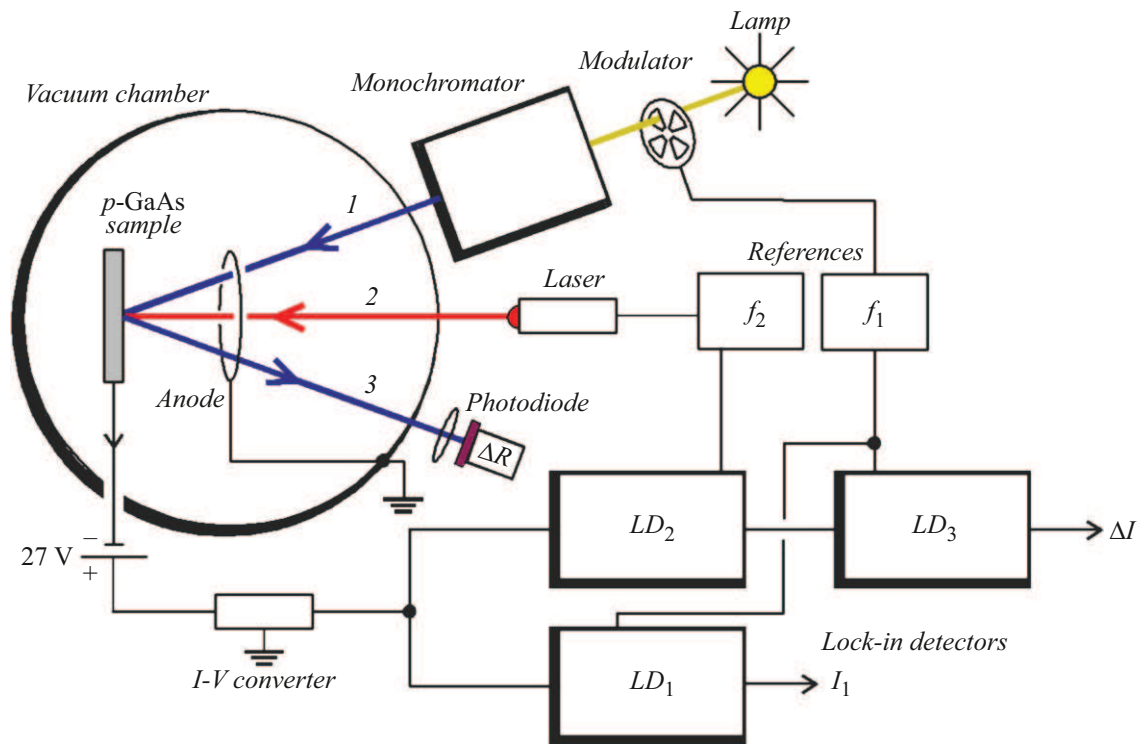


Рис. 2. Схема установки для измерения фотоэдс на поверхности *p*-GaAs методом модуляции фотоэмиссии: 1, 2 — пучки света, освещающие образец, 3 — отраженный от образца свет, LD_{1-3} — синхронные детекторы. Фотодиод использовался для измерения спектров ФО $\Delta R/R$.

GaAs-подложках и легированном цинком до уровня $p = (0.2-6) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Уровень легирования определялся из холловских измерений. Методика приготовления чистой поверхности GaAs состояла в удалении оксидов в растворе HCl в изопропиловом спирте в инертной атмосфере сухого азота, закрытом переносе в сверхвысоковакуумную установку в герметичном контейнере без контакта с воздухом, и последующем прогреве в вакууме [28]. Цезий и кислород наносились из обезгаженных диспенсеров [29]. Для измерения спектров ФО поверхность образца освещалась немодулированным пробным пучком света от галогенной лампы, прошедшим через монохроматор, а также лазерным пучком накачки, модулированным на частоте 1 kHz. Воздействие лазерной накачки приводило к модуляции поверхностного поля и коэффициента отражения пробного пучка R . Сигнал ФО (компонента коэффициента отражения ΔR , модулированная накачкой) измерялся фотодиодом и синхронным детектором [12,21,22]. Величина поверхностного поля E_S определялась по периоду осцилляций Франца-Келдыша (ОФК) в спектрах ФО $\Delta R/R(\hbar\omega)$, где $\hbar\omega$ — энергия фотонов, методом фурье-анализа осцилляций [30]. Эволюция фотоэдс изучалась по амплитуде ОФК $(\Delta R/R)_0$ [12,31].

Принцип измерения фотоэдс методом модуляции фотоэмиссии основан на том, что фотоэдс увеличивает работу выхода поверхности и, как следствие, уменьшает ток фотоэмиссии в вакуум. Для реализации метода МФ

использовалась экспериментальная схема, предложенная в [23] и дополненная фотодиодом для измерения интенсивности отраженного света и сигнала ФО (рис. 2). Таким образом, экспериментальная установка позволяла измерять фотоэдс как методом МФ, так и с помощью спектроскопии ФО. Для измерений методом МФ использовались два пучка света: пучок 1 света лампы, прошедшего через монохроматор, и лазерный пучок 2. В отличие от метода ФО длины волн пучков 1 и 2 совпадали $\lambda_1 = \lambda_2 = 650 \text{ nm}$, а их интенсивности модулировались частотами $f_1 = 0.08 \text{ kHz}$ и $f_2 = 1 \text{ kHz}$ соответственно. Каждый пучок света возбуждал на поверхности образца фотоэдс $V_{1,2}$, а также ток фотоэмиссии $I_{1,2}$. Воздействие фотоэдс на квантовый выход фотоэмиссии создавало фотоэдс-индуцированную компоненту фототока на частотах $f_2 \pm f_1$, амплитуда ΔI которой равна сумме амплитуд модуляции фототока I_1 за счет фотоэдс V_2 и модуляции фототока I_2 за счет фотоэдс V_1 . Если $V_{1,2}$ и $I_{1,2}$ линейно зависят от интенсивности света, что справедливо для малой фотоэдс $V_{1,2} \ll kT$ [12], и $\lambda_1 = \lambda_2$, то амплитуды этих двух вкладов равны, поскольку каждый из вкладов пропорционален произведению интенсивностей световых пучков. При этом $\Delta I \ll I_{1,2}$, и выражение для ΔI имеет вид

$$\Delta I = \frac{dI_1}{d\chi^*} V_2 + \frac{dI_2}{d\chi^*} V_1 = 2 \frac{dI_1}{d\chi^*} V_2.$$

Измерения величины ΔI проводились с помощью последовательного синхронного детектирования частот f_2 и f_1 [23]. Для определения относительных изменений фотоэкс мы нормировали величину ΔI на фототок I_1 :

$$\frac{\Delta I}{I_1} = V_2 \cdot \frac{2dI_1/d\chi^*}{I_1}.$$

В случае положительного электронного сродства $\chi^* > 0$, ток фотонно-усиленной термоэлектронной эмиссии (ПЕТЕ) экспоненциально зависит от электронного сродства: $I \propto \exp(-\chi^*/kT)$ [7,8], поэтому отношение $(dI_1/d\chi^*)/I_1$ постоянно и равно $-1/kT$, что позволяет определять абсолютную величину фотоэкс V_2 [23]. Мы полагали, что, в общем случае, отношение $(dI_1/d\chi^*)/I_1$ также слабо зависит от χ^* ; тогда величина $\Delta I/I_1$ пропорциональна фотоэкс V_2 и может использоваться как мера ее относительных изменений. Это предположение нуждается в экспериментальной проверке, которая выполнена в настоящей работе.

2. Результаты

Для сравнения методик спектроскопии ФО и модуляции фотоэмиссии нами были проведены эксперименты по изучению эволюции фотоэкс при адсорбции цезия и кислорода на поверхности умеренно легированного *p*-GaAs ($p = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Использование такого уровня легирования позволило получить измеримые сигналы как ФО, так и фотоэмиссии. На рис. 3 приведены спектры ФО $\Delta R/R(\hbar\omega)$, измеренные на чистой поверхности *p*-GaAs (кривая 1), при нанесении 0.2 и 0.5 монослоя (ML) цезия (кривые 2 и 3 соответственно), при последующем нанесении 0.2 Ленгмюр (L) кислорода (кривая 4), а также при последующем нанесении 0.1 ML цезия и 0.1 L кислорода (кривые 5 и 6 соответственно). Видно, что спектры ФО содержат всего три экстремума, что предположительно связано с сильным затуханием ОФК из-за неоднородности поверхностного поля. Тем не менее при нанесении 0.2 ML цезия (кривая 2) наблюдается значимое увеличение периода ОФК, свидетельствующее об увеличении поля E_S . Амплитуда ОФК при нанесении малых доз цезия увеличилась приблизительно в 3 раза (кривая 2). В дальнейшем нанесение цезия и кислорода приводило к слабым, но значимым изменениям амплитуды ОФК (кривые 3–6).

Эволюция поверхностного электрического поля E_S при нанесении цезия на поверхность *p*-GaAs показана на рис. 4, а. Видно, что при малых цезиевых покрытиях $\theta \leq 0.1 \text{ ML}$, поле быстро возрастает до $E_S \approx 10^5 \text{ V/cm}$ и насыщается при $\theta > 0.1 \text{ ML}$. В предположении, что приповерхностная область легирована однородно, величину изгиба зон можно определить по формуле

$$\varphi_S = \frac{\varepsilon E_S^2}{8\pi N_a}, \quad (2)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость, N_a — концентрация акцепторов [17]. Рост поля и изгиба зон при

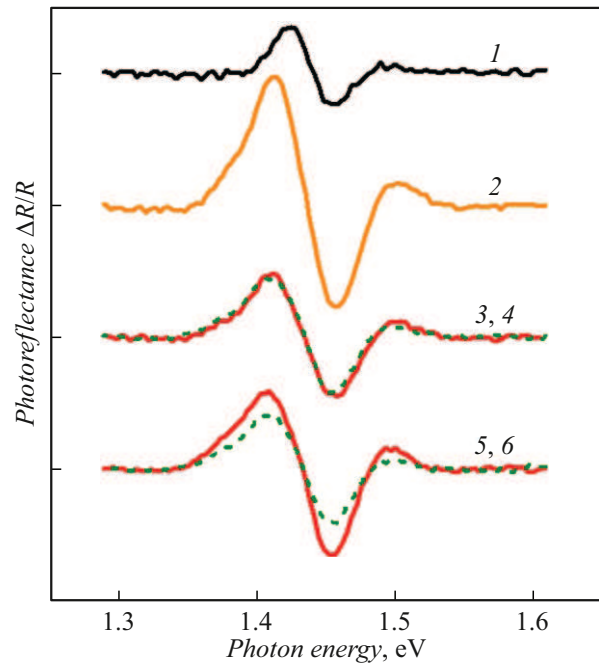


Рис. 3. Спектры ФО $\Delta R/R(\hbar\omega)$ на поверхности умеренно легированного *p*-GaAs ($p = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Спектры измерены на чистой поверхности (кривая 1), при нанесении 0.2 ML цезия (2) и 0.5 ML цезия (3), при нанесении 0.2 L кислорода (4), а также при последующем нанесении 0.1 ML цезия (5) и 0.1 L кислорода (6). Кривые 4 и 6 показаны штриховыми линиями.

адсорбции цезия на поверхности *p*-GaAs (рис. 4, а) качественно согласуется с результатами, полученными ранее на однородно легированных слоях и UP^+ -структурах, и объясняется генерацией Cs-индуцированных поверхностных состояний [21,22]. Однако значения изгиба зон, рассчитанные по формуле (2) на чистой ($\varphi_S = 0.07 \text{ eV}$) и цезированной ($\varphi_S = 0.17 \text{ eV}$) поверхности данного образца, оказались существенно меньше полученных ранее на UP^+ -структурах ($\varphi_S \approx 0.3$ и $\approx 0.6 \text{ eV}$ соответственно), на которых благодаря однородности поверхностного поля в спектрах ФО наблюдается большое количество ОФК, поэтому величина поля определяется с большой точностью [21,22,32]. Заниженные расчетные значения изгиба зон могут быть связаны с наличием в данном образце тонкого приповерхностного слоя с уровнем легирования, меньшим, чем в объеме; на это косвенно указывают данные вольт-фарадных измерений. Для проверки этого предположения, приповерхностный слой толщиной $0.4 \mu\text{m}$ был удален химическим травлением, и затем был проведен дополнительный эксперимент по измерению спектров ФО при адсорбции цезия. В результате на цезированной поверхности было получено значение изгиба зон $\varphi_S = 0.3 \text{ eV}$ — значимо большее, чем на исходной поверхности, но меньшее, чем в экспериментах на UP^+ -структурах [21,22]. Это различие может быть связано с систематической ошибкой, вызван-

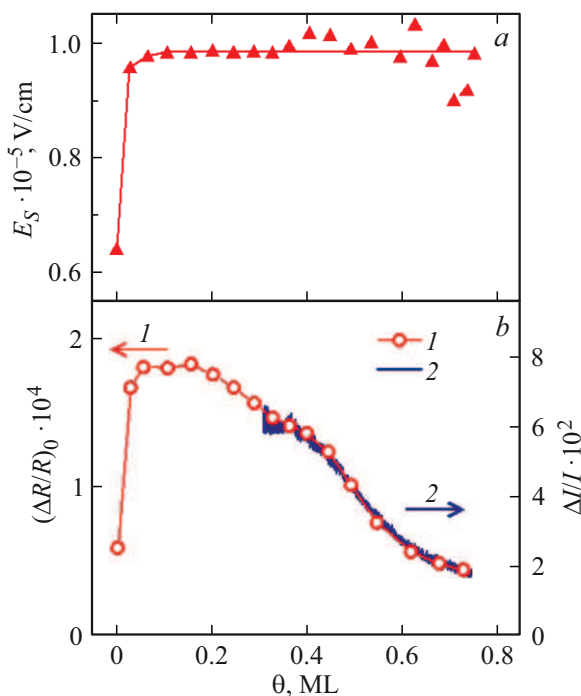


Рис. 4. Эволюция поверхностного электрического поля E_S (a), а также амплитуды спектров ФО $(\Delta R/R)_0$ (1) и величины $\Delta I/I$ (2), измеренной методом модуляции фотоэмиссии (b), при нанесении цезия на поверхность умеренно легированного p -GaAs ($p = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Тонкие красные линии проведены для удобства восприятия.

ной сильным затуханием ОФК и искажением их формы в неоднородном поверхностном поле.

Эволюция амплитуды ОФК $(\Delta R/R)_0$ показана красными кружками на рис. 4, b. Видно, что фотоэдс, которая пропорциональна $(\Delta R/R)_0$, быстро возрастает при малых дозах цезия, проходит через максимум при $\theta \approx 0.2 \text{ ML}$ и уменьшается при дальнейшем увеличении θ . Непрерывной синей кривой 2 на рис. 4, b показана эволюция величины $\Delta I/I$, измеренной методом модуляции фотоэмиссии и также пропорциональной фотоэдс, в аналогичном эксперименте, проведенном после прогрева образца при температуре 760 К. В отличие от зависимости 1, полученной путем последовательного измерения спектров ФО, кривая 2 измерялась непрерывно (с частотой 1 Hz) при фиксированной длине волны и поэтому содержит значительно большее число точек. Определение отношения $\Delta I/I$ было возможно в области $\theta > 0.3 \text{ ML}$, при наличии измеримого тока фотоэмиссии. В этой области наблюдается падение $\Delta I/I$ с увеличением θ . Видно, что зависимости величин $\Delta I/I$ и $(\Delta R/R)_0$ от цезиевого покрытия совпадают с точностью до постоянного множителя ~ 400 , отражающего большую чувствительность метода модуляции фотоэмиссии по сравнению с ФО. Совпадение результатов измерения $\Delta I/I$ и $(\Delta R/R)_0$ подтверждает возможность использования метода МФ для измерения фотоэдс.

На рис. 5 показана эволюция амплитуды ОФК $(\Delta R/R)_0$ при последовательной адсорбции цезия и кислорода на поверхность умеренно легированного p -GaAs. Видно, что адсорбция кислорода на цезированной поверхности приводила к изменениям фотоэдс с начальным ростом и последующим падением. Дальнейшее нанесение цезия и кислорода приводило к обратимым вариациям величины фотоэдс с увеличением и уменьшением $(\Delta R/R)_0$ при адсорбции цезия и кислорода соответственно. Для сравнения на рис. 6 кривой 1 показана эволюция величины $\Delta I/I$, полученная на том же образце с помощью метода модуляции фотоэмиссии. Видно качественное совпадение поведения фотоэдс, полученного методами ФО (рис. 5) и фотоэмиссии (рис. 6, кривая 1).

Направление вариаций фотоэдс при поочередном нанесении цезия и кислорода на рис. 5 и 6 (кривая 1) согласуется с результатами, полученными ранее методом ФО на поверхности p -GaAs с близким уровнем легирования [21], а также на специальных UP⁺-структурах [21,22], и отличается от наблюдавшегося в работе [23] на поверхности сильнолегированного p^+ -GaAs ($p = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), выращенного методом жидкофазной эпитаксии (кривая 2 на рис. 6). Для выяснения условий, определяющих разное поведение фотоэдс, были проведены дополнительные эксперименты по измерению фотоэдс $\Delta I/I$ методом модуляции фотоэмиссии на поверхности образцов сильнолегированного p^+ -GaAs(Cs,O) ($p = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), выращенных методами ЖФЭ (кривые 2 и 4 на рис. 6), а также эпитаксии из металл-органических соединений (MOCVD) (кривая 3). Видно, что на разных образцах p^+ -GaAs с близким уровнем легирования наблюдается разное направление вариаций фотоэдс. На образце, выращенном методом

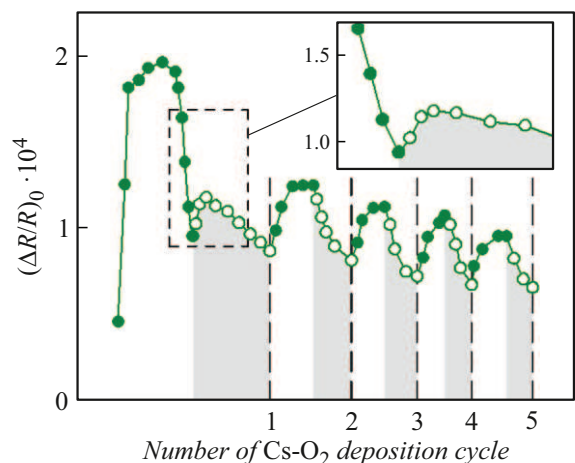


Рис. 5. Эволюция амплитуды спектров ФО $(\Delta R/R)_0$ при последовательном нанесении цезия и кислорода на поверхность умеренно легированного p -GaAs ($p = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Заполненные кружки соответствуют адсорбции цезия, пустые — адсорбции кислорода. Серым цветом выделены участки адсорбции кислорода.

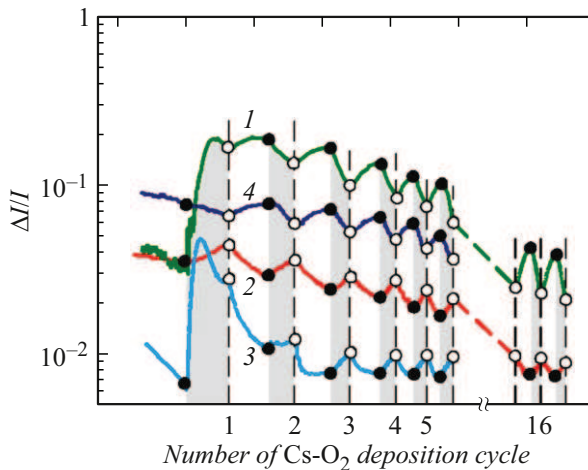


Рис. 6. Эволюция фотоэдс $\Delta I/I$, полученная методом модуляции фотоэмиссии при последовательном нанесении цезия и кислорода на поверхность образцов *p*-GaAs с разным уровнем легирования ($1 - p = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; $2-4 - p = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Сплошными линиями показаны экспериментальные зависимости, измеренные непрерывно, с частотой 1 Hz. Для удобства восприятия в конце каждого участка адсорбции цезия или кислорода поставлены заполненные и пустые кружки соответственно. Серым цветом выделены участки адсорбции кислорода.

МОСVD (кривая 3), наблюдалось поведение, аналогичное работе [23], в то время как на ЖФЭ-образцах (кривые 2 и 4) наблюдались разнонаправленные вариации фотоэдс.

3. Обсуждение

Совпадение результатов измерения амплитуды спектров ФО $(\Delta R/R)_0$ и величины $\Delta I/I$, полученной новым методом модуляции фотоэмиссии, при адсорбции цезия на поверхности *p*-GaAs с умеренным уровнем легирования ($p = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, рис. 4, *b*), свидетельствует о применимости метода МФ для изучения относительных изменений поверхностной фотоэдс. В отличие от экспериментов, проводившихся методом спектроскопии ФО на модельных UP^+ -структурах [21,22], метод МФ позволил экспериментально исследовать эволюцию фотоэдс при адсорбции цезия и кислорода на поверхности p^+ -GaAs(Cs,O) с высоким уровнем легирования $p \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [23], характерным для ОЭС-фотокатодов [1–3]. Это исследование выявило сложное поведение фотоэдс на различных этапах адсорбции.

Выяснение механизмов, определяющих эволюцию поверхностной фотоэдс, представляет собой сложную задачу, поскольку величина фотоэдс зависит от большого числа параметров: изгиба зон, энергетического спектра и концентрации поверхностных состояний, сечений захвата фотоэлектронов и дырок, а также времени жизни на этих состояниях [9]. Мы полагаем, что качественное объ-

яснение полученных результатов может быть дано при рассмотрении двух механизмов. Первый связан с влиянием поверхностного изгиба зон φ_s на фотоэдс. В модели [12], применимой к контакту металл–полупроводник и предполагающей быструю рекомбинацию захваченных на поверхность фотоэлектронов с дырками, фотоэдс экспоненциально зависит от величины изгиба зон, в соответствии с формулой (1). Второй механизм связан с влиянием скорости поверхностной рекомбинации S на фотоэдс: чем больше S , тем меньше стационарное количество фотоэлектронов, захваченных поверхностью, и, следовательно, меньше величина фотоэдс [9,21,23].

В рамках такого подхода, рост фотоэдс при малых цезиевых покрытиях (рис. 4, *b*) может быть объяснен увеличением поверхностного поля и изгиба зон (рис. 4, *a*), вызванным формированием и ионизацией Cs-индуцированных поверхностных состояний [21,22]. Напротив, спад фотоэдс при больших цезиевых покрытиях, когда поверхностное поле остается практически неизменным (рис. 4, *a*), вызван, по-видимому, увеличением скорости поверхностной рекомбинации за счет образования двумерных „металлических“ кластеров цезия на поверхности GaAs. Гипотеза о влиянии формирования и распада цезиевых кластеров на фотоэдс основана на обнаружении таких кластеров на поверхности (110)GaAs/Cs методом сканирующей туннельной микроскопии [24], на наблюдении пиков возбуждения локальных плазмонов в таких кластерах методом спектроскопии характеристических потерь энергий электронов (СХПЭЭ) [25], а также на наблюдении плазмонных полос в фотоэлектронных спектрах [27]. Проведенные ранее эксперименты по измерению спектров СХПЭЭ показали [26], что формирование цезиевых кластеров, начиная с Cs-покрытий около половины монослоя, является общим явлением, которое происходит не только на поверхности GaAs(110) [24,25,27], но также и на поверхностях с другими кристаллографическими ориентациями и различными сверхструктурными реконструкциями, в том числе и на использованных в настоящей работе поверхностях GaAs(001). В экспериментах по изучению фотоэдс на поверхности *p*-(001)GaAs(Cs,O), описанных в настоящей работе, использовались те же, что и в работах [26,28], методы и технические средства для приготовления атомарно-чистых поверхностей GaAs(001) [28], такие же источники и режимы адсорбции цезия и кислорода [29]. Все это дает основания полагать, что и в наших экспериментах происходило формирование цезиевых кластеров, а последующая адсорбция кислорода приводила к их распаду.

Увеличение фотоэдс на начальном этапе адсорбции кислорода (рис. 5) связано, по-видимому, с распадом цезиевых кластеров и снижением скорости поверхностной рекомбинации. Эффект разрушения цезиевых кластеров при адсорбции кислорода на поверхности GaAs(Cs) ранее наблюдался по исчезновению плазмонных повторных пиков в спектрах рентгеновской фотоэмиссии [27].

Последующий спад фотоэдс при больших дозах кислорода, предположительно, объясняется уменьшением изгиба зон из-за пассивации Cs-индуцированных поверхностных состояний [21,22].

Таким образом, немонотонное поведение фотоэдс при адсорбции как цезия, так и кислорода может быть объяснено сменой механизма, определяющего эволюцию фотоэдс, при увеличении дозы адсорбата. Предположительно при адсорбции цезия на начальном этапе доминирует влияние изгиба зон, которое при больших Cs-покрытиях сменяется влиянием скорости поверхностной рекомбинации, а при адсорбции кислорода — наоборот.

В экспериментах по поочередной адсорбции цезия и кислорода (рис. 6) разное направление вариаций фотоэдс на разных образцах может быть также связано с различным соотношением влияния изгиба зон и скорости поверхностной рекомбинации на величину фотоэдс. На умеренно легированном *p*-GaAs (кривая 1) эволюция фотоэдс может быть объяснена изменениями изгиба зон за счет формирования Cs-индуцированных поверхностных состояний при адсорбции цезия и их пассивации при адсорбции кислорода [21,22]. Хотя на этом образце мы не наблюдали значимых вариаций поверхностного поля E_S , оценка по формулам (1), (2) показывает, что амплитуда изменений поля, достаточных для возникновения наблюдаемых вариаций фотоэдс, составляет всего лишь $\sim 1\%$, что находится за пределами точности определения поля в нашем эксперименте. Аналогичное поведение фотоэдс наблюдалось на UP^+ -структурах [21,22], а также в настоящей работе в части сильнолегированных образцов (кривая 4 на рис. 6).

Противоположное поведение фотоэдс, обнаруженное на сильнолегированных образцах (кривые 2 и 3 на рис. 6), может быть обусловлено доминированием механизма, связанного с изменениями скорости поверхностной рекомбинации за счет формирования двумерных кластеров Cs при адсорбции цезия [24–26] и их разрушения при адсорбции кислорода [27].

Возможной причиной, определяющей доминирование того или другого механизма эволюции фотоэдс на разных образцах, может быть влияние поверхностной емкости $C = \Delta Q_S / \Delta \varphi_S \propto 1/w$, где w — ширина области изгиба зон, на выраженность вариаций изгиба зон. При одинаковых адатом-индуцированных изменениях заряда поверхности ΔQ_S , вариации изгиба зон $\Delta \varphi_S$ при высоком уровне легирования $p \approx 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($w \approx 10 \text{ nm}$) должны быть в ~ 6 раз менее выражены, чем при $p \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($w \approx 60 \text{ nm}$) [17,21], и в ~ 10 раз менее выражены, чем на поверхности UP^+ -структур ($w \approx 100 \text{ nm}$) [21,22]. С другой стороны, наблюдение разнонаправленных изменений фотоэдс на образцах с одним уровнем легирования указывает на то, что на поведение фотоэдс может влиять не только изгиб зон и скорость поверхностной рекомбинации, но и другие факторы: сечение захвата электронов и дырок на поверхностные состояния, время жизни на этих состояниях, их концентрация и энергетический спектр [9]. Параметры

поверхностных состояний могут зависеть от рельефа поверхности и от концентрации поверхностных дефектов. Поэтому возможной причиной разнонаправленного поведения фотоэдс на разных образцах может быть влияние вариаций рельефа поверхности на выраженность изменений поверхностного изгиба зон, скорости поверхностной рекомбинации или других параметров, определяющих фотоэдс.

Заключение

Эволюция фотоэдс на поверхности *p*-GaAs при адсорбции цезия и кислорода изучена методом спектроскопии ФО, а также с помощью нового метода модуляции фотоэмиссии. Главное преимущество метода модуляции фотоэмиссии состоит в том, что этот метод в отличие от спектроскопии ФО применим для сильнолегированного арсенида галлия *p*-типа, который является основой полупроводниковых *p*-GaAs(Cs,O) фотокатодов с отрицательным электронным сродством. Метод МФ работает для поверхностей как с отрицательным, так и с положительным электронным сродством, поэтому может быть использован для изучения поверхностной фотоэдс не только в GaAs, но и в других полупроводниках.

Совместное использование двух методов позволило провести верификацию новой методики измерения фотоэдс. С помощью метода модуляции фотоэмиссии изучена эволюция фотоэдс при адсорбции цезия и кислорода на поверхности образцов *p*-GaAs с разным уровнем легирования. Эта эволюция может быть объяснена действием двух основных механизмов: изменений поверхностного изгиба зон при формировании и пассивации цезий-индуцированных поверхностных состояний, а также вариаций скорости поверхностной рекомбинации при формировании и распаде двумерных цезиевых кластеров на поверхности.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-72-30003, <https://rscf.ru/project/23-72-30003/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Р.Л. Белл. *Эмиттеры с отрицательным электронным сродством* (Энергия, М., 1978)
- [2] O.H.W. Siegmund, A.S. Tremsin, J.V. Vallerga. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **510**, 185 (2003). DOI: 10.1016/S0168-9002(03)01696-6

- [3] V.V. Bakin, A.A. Pakhnevich, A.G. Zhuravlev, A.N. Shornikov, I.O. Akhundov, O.E. Tereshchenko, V.L. Alperovich, H.E. Scheibler, A.S. Terekhov. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **5**, 80 (2007). DOI: 10.1380/ejsnt.2007.80
- [4] S. Karkare, D. Dimitrov, W. Schaff, L. Cultrera, A. Bartnik, X. Liu, E. Sawyer, T. Esposito, I. Bazarov. *J. Appl. Phys.*, **113**, 10490412 (2013). DOI: 10.1063/1.4794822
- [5] T. Maruyama, A. Brachmann, J.E. Clendenin, T. Desikan, E.L. Garwin, R.E. Kirby, D.-A. Luh, J. Turner, R. Prepost. *Nucl. Instr. Meth. A*, **492**, 199 (2002). DOI: 10.1016/S0168-9002(02)01290-1
- [6] A.G. Zhuravlev, V.S. Khoroshilov, V.L. Alperovich. *Appl. Surf. Sci.*, **483**, 895 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.04.010
- [7] J.W. Schwede, I. Bargatin, D.C. Riley, B.E. Hardin, S.J. Rosenthal, Y. Sun, F. Schmitt, P. Pianetta, R.T. Howe, Z.-X. Shen, N.A. Melosh. *Nat. Mater.*, **9**, 762 (2010). DOI: 10.1038/nmat2814
- [8] J.W. Schwede, T. Sarmiento, V.K. Narasimhan, S.J. Rosenthal, D.C. Riley, F. Schmitt, I. Bargatin, K. Sahasrabudde, R.T. Howe, J.S. Harris, N.A. Melosh, Z.-X. Shen. *Nat. Commun.*, **4**, 1576 (2013). DOI: 10.1038/ncomms2577
- [9] L. Kronik, Y. Shapira. *Surf. Sci. Rep.*, **37**, 1 (1999). DOI: 10.1016/S0167-5729(99)00002-3
- [10] W. Mönch. *Semiconductor surfaces and interfaces* (Springer-Verlag, Berlin, 1993)
- [11] M.H. Hecht. *Phys. Rev. B*, **41**, 7918 (1990). DOI: 10.1103/PhysRevB.41.7918
- [12] H. Shen, M. Dutta. *J. Appl. Phys.*, **78**, 2151 (1995). DOI: 10.1063/1.360131
- [13] E.O. Johnson. *J. Appl. Phys.*, **28**, 1349 (1957). DOI: 10.1063/1.1722650
- [14] A.Л. Мусатов, С.Ю. Смирнов. *ФТТ*, **36** (1), 9 (1994).
- [15] W. Thomson (Lord Kelvin). *Phil. Mag.*, **46**, 82 (1898).
- [16] W.H. Brattain. *Phys. Rev.*, **72**, 345 (1947). DOI: 10.1103/PhysRev.72.345.2
- [17] F. Steinrissler, R.E. Hetrick. *Rev. Sci. Instrum.*, **42**, 304 (1971).
- [18] M.H. Hecht. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 1018 (1990). DOI: 10.1116/1.585023
- [19] G. Margaritondo, L.J. Brillson, N.G. Stoffel. *Solid State Commun.*, **35**, 277 (1980). DOI: 10.1016/0038-1098(80)90496-2
- [20] A. Herrera-Gómez, G. Vergara, W.E. Spicer. *J. Appl. Phys.*, **79**, 7318 (1996). DOI: 10.1063/1.361448
- [21] V.L. Alperovich, A.G. Paulish, A.S. Terekhov. *Phys. Rev. B*, **50**, 5480 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.50.5480
- [22] V.L. Alperovich, A.G. Paulish, H.E. Scheibler, A.S. Terekhov. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2122 (1995). DOI: 10.1063/1.113923
- [23] В.С. Хорошилов, Д.М. Казанцев, С.А. Рожков, В.Л. Альперович. *Письма в ЖТФ*, **49** (21), 24 (2023). DOI: 10.61011/PJTF.2023.21.56460.19703
- [24] L.J. Whitman, J.A. Stroschio, R.A. Dragoset, R.J. Celotta. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1338 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevLett.66.1338
- [25] U. Del Pennino, R. Companó, B. Salvarani, C. Mariani. *Surf. Sci.*, **409** (2), 258 (1998). DOI: 10.1016/S0039-6028(98)00214-3
- [26] V.L. Alperovich, O.E. Tereshchenko, A.N. Litvinov, A.S. Terekhov. *Appl. Surf. Sci.*, **175**, 175 (2001). DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00058-7
- [27] C. Laubschat, M. Prietsch, M. Domke, E. Weschke, E. Remmers, T. Mandel, E. Ortega, G. Kaindl. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1306 (1989). DOI: 10.1103/PhysRevLett.62.1306
- [28] V.L. Alperovich, O.E. Tereshchenko, N.S. Rudaya, D.V. Sheglov, A.V. Latyshev, A.S. Terekhov. *Appl. Surf. Sci.*, **235**, 249 (2004).
- [29] O.E. Tereshchenko, V.L. Alperovich, A.G. Zhuravlev, A.S. Terekhov, D. Paget. *Phys. Rev. B*, **71**, 155315 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.155315
- [30] H.E. Scheibler, V.L. Alperovich, A.S. Jaroshevich, A.S. Terekhov. *Phys. Stat. Sol. (A)*, **152**, 113 (1995). DOI: 10.1002/pssa.2211520112
- [31] T. Kanata, M. Matsunaga, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Nishino. *J. Appl. Phys.*, **68**, 5309 (1990). DOI: 10.1063/1.347023
- [32] C. Van Hoof, K. Deneffe, J. De Boek, D.J. Arent, G. Borghs. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 608 (1989). DOI: 10.1063/1.100893