Аккумуляционный нанослой — 2D-электронный канал ультратонких интерфейсов Cs/*n*-InGaN

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

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

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

(Поступила в Редакцию 8 апреля 2008 г.)

Обнаружено формирование 2D-электронного канала — зарядового аккумуляционного слоя на поверхности InGaN(0001) *п*-типа при адсорбции субмонослойных покрытий Cs. Найдено, что фотоэмиссия из аккумуляционного слоя возбуждается светом из области прозрачности InGaN. Установлено, что глубиной потенциальной ямы и плотностью электронных состояний аккумуляционного слоя можно целенаправленно управлять за счет изменений Cs-покрытий. Показано, что в аккумуляционном слое наблюдаются эффекты размерного квантования. Проведены расчеты матричного элемента фотоэмиссии, получены энергетические параметры аккумуляционного слоя. В спектрах фотоэмиссии из аккумуляционного слоя обнаружена осцилляционная структура, природа которой связана с интерференцией Фабри–Перо.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-02-00510 а), программы Президиума РАН П-03 (грант № 2.10 а) и Фонда содействия отечественной науке.

PACS: 73.20.-r, 73.21.Fg, 79.60.Dp

1. Введение

Существование зарядового аккумуляционного слоя (accumulation layer) — 2D-электронного канала на свободной поверхности — было недавно обнаружено для ряда узкозонных In-содержащих полупроводников InAs, InSb, InN [1–7]. Как известно формирование аккумуляционного слоя может быть вызвано различными причинами, например высокой собственной плотностью дефектов на поверхности [2,3,5], или индуцировано извне за счет адсорбции атомов металлов [1,4]. Аккумуляционный слой формируется непосредственно вблизи поверхности полупроводника п-типа, когда приповерхностный изгиб зон достаточно велик, так что край зоны проводимости на поверхности оказывается ниже положения уровня Ферми E_F . При этом образуется узкая потенциальная яма, в которой могут находиться заполненные электронные состояния. Пространственная ширина потенциальной ямы зависит от диэлектрической постоянной, степени легирования и других параметров полупроводника и может оказаться в наноразмерном диапазоне. В этом случае в потенциале аккумуляционного слоя происходит ограничение движения электронов в направлении нормали z к поверхности, т.е. наблюдается эффект размерного квантования. Вдоль поверхности (*xy*) движение электронов не ограничено, и соответствующие компоненты энергии не квантуются. Такие электронные состояния являются двумерным электронным газом.

В настоящее время большинство публикаций посвящено исследованиям аккумуляционного слоя на поверхности узкозонных In-содержащих полупроводников. Существует всего несколько работ, в которых аккумуляционный слой был искусственно создан на поверхности широкозонного полупроводника GaN(0001) *n*-типа [8–10]. Обнаружено, что аккумуляционный слой в этом случае возникает в процессе адсорбции атомов Cs или Ba. Широкозонные полупроводники — нитриды III группы, в частности, GaN и InGaN с небольшим содержанием In, являются одними из наиболее востребованных материалов для создания нового поколения современных устройств наноэлектроники и оптоэлектроники.

Интерес к исследованиям зарядового аккумуляционного слоя вызван возможностью получения новой фундаментальной информации о свойствах неординарных наноразмерных объектов, а также очевидной актуальностью для технического применения в наноэлектронике. При этом следует подчеркнуть возможность управления параметрами аккумуляционного слоя в широких пределах. Отметим, что на чистой поверхности n-GaN аккумуляционный слой не образуется, в то время как существование аккумуляционного слоя на поверхности узкозонного полупроводника n-InN доказано рядом экспериментов [6,7]. Показано также, что для тройного соединения $n-\ln_x \text{Ga}_{1-x} N(0001)$ существует критическая концентрация x > 0.3, при которой начинается формирование аккумуляционного слоя [7]. В связи с этим представляет интерес исследование электронных свойств поверхности и возможности индуцированного формирования аккумуляционного слоя в случае соединения $n-\ln_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}(0001)$ при $x \le 0.3$, когда ширина запрещенной зоны достаточно большая $E_g > 2 \, \text{eV}$.

2. Методика эксперимента

Исследован образец *n*-типа I_{0.1}Ga_{0.9}N(0001) толщиной 70 nm, который получен методом молекулярнопучковой эпитаксии с плазменной активацией (PA MBE)

на буферном 800 nm слое GaN, сформированном методом РА МВЕ. Буферный слой нанесен на 2.5 µm слой GaN, который выращен методом эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD) на сапфировой подложке. Слой InGaN толщиной 70 nm был выращен из материала, обогащенного избытком In по сравнению со стехиометрическим составом ((Ga + In)/N = 1.55). Относительно высокая температура роста ($T = 630^{\circ}$ C) позволяла избежать образования микрокапель In на поверхности InGaN [12]. Данные атомно-силовой микроскопии свидетельствуют об атомарно-гладкой поверхности образца. Результаты рентгеновского дифракционного анализа указывают на высокоупорядоченную структуру и отсутствие фазового разделения в слое InGaN. Об этом свидетельствует узкий одиночный симметричный пик и четко выраженные интерференционные полосы [13]. Образец имеет концентрацию примесей $\sim 5 \cdot 10^{17} \, \mathrm{cm}^{-3}$. Ширина запрещенной зоны In_{0.1}Ga_{0.9}N(0001) соответствует $E_g = 3.1 \, \text{eV}.$

Эксперимент проводился in situ в сверхвысоком вакууме $P \sim 5 \cdot 10^{-11}$ Torr при комнатной температуре. Образец подвергался отжигу при температуре 450°С, после этого на поверхность напылялся атомарно-чистый Cs. Покрытия Cs определялись по методике [9], их толщина соответствовала субмонослойному диапазону. При этом учитывалось, что коэффициент прилипания Cs равен единице и не изменяется по крайней мере в пределах монослоя. Кроме того, предполагалось, что при малой концентрации атомов In один монослой (1 ML) Cs на поверхности In_{0.1}Ga_{0.9}N(0001) можно считать равным одному монослою Cs на поверхности GaN(0001). Отметим, что 1 ML соответствует концентрации, при которой один адатом металла приходится на один атом галлия на поверхности GaN(0001) 1×1 , и равняется $9.9 \cdot 10^{14} \text{ at./cm}^2$ [14].

Для исследования электронных свойств интерфейса Cs/n-InGaN(0001) использовался метод пороговой фотоэмиссионной спектроскопии при возбуждении s-поляризованным светом [9,15], который ранее использовался для изучения аккумуляционного слоя в системах Ва, Cs/n-GaN(0001). Данный метод является крайне эффективным инструментом для изучения аккумуляционного слоя, так как он обеспечивает зондирование объемных электронных состояний в достаточно узкой приповерхностной области образца. В пороговой области возбуждения глубина зондирования соответствует глубине выхода фотоэлектронов и составляет 20-30 nm, что достаточно хорошо совпадает с данными о параметрах потенциала аккумуляционного слоя. Отметим также, что при использовании s-поляризации (в отличие от р-поляризации) не происходит возбуждения поверхностных состояний [9]. Фотоэмиссия возбуждалась монохроматическим светом, угол падения света на образец составлял 45°. Изучались спектры $I_S(hv)$ интегрального фотоэмиссионного тока и спектры отражения $R_S(h\nu)$, погрешность не превышала 5%.

3. Экспериментальные результаты

В исходном состоянии чистой поверхности $n-In_{0.1}Ga_{0.9}N(0001)$ фотоэмиссия при возбуждении светом из области прозрачности $h\nu < 3 \, {\rm eV}$ не наблюдается. Однако появление фотоэмиссионного тока обнаружено уже при малых Cs покрытиях $\sim 0.1 \, {\rm ML}$. На рис. 1 представлены зависимости фототока $I_{S}(hv)$ для интерфейса Cs/n-InGaN при трех различных субмонослойных покрытиях цезия. Видно, что увеличение покрытия Cs приводит к увеличению фотоэмиссионного тока и резкому спаду фотоэмиссионного порога hv_{s} . Спектральная полоса возбуждения фотоэмиссии достаточно узкая, при этом максимальная полуширина соответствует $\sim 0.52 \, \text{eV}$ и практически не изменяется при покрытиях Cs больших, чем 0.4 ML. В коротковолновой области спектр резко обрывается, так что при энергиях возбуждения $hv > 3.3 \, \text{eV}$ фотоэмиссия не наблюдается.

Так как фотоэмиссия наблюдается при возбуждении в области прозрачности n-InGaN, то этот эффект не может быть объяснен возбуждением электронов валентной зоны. Таким образом, обнаружено, что в процессе адсорбции Cs происходит формирование узкой и глубокой потенциальной ямы аккумуляционного слоя с захватом электронов зоны проводимости. В случае фотоэмиссии из аккумуляционного слоя фотоэмиссионный порог равен работе выхода $hv_S = \phi$ [8,9]. На вставке (рис. 1) для интерфейса Cs/n-InGaN приведена работа выхода φ как функция покрытия толщины Cs. Работа выхода резко уменьшается с ростом цезиевого покрытия и достигает минимального значения $1.45 \pm 0.03 \, \text{eV}$ при Cs-покрытии ~ 0.7 ML. Дальнейшее увеличение покрытия до 1 ML приводит к незначительному увеличению работы выхода на несколько сотых eV.

В узкой потенциальной яме аккумуляционного слоя в *z*-направлении должен существовать по крайней мере



Рис. 1. Спектральные зависимости фототока $I_s(hv)$ при возбуждении *s*-поляризованным светом интерфейса Cs/*n*-InGaN(0001) при различных толщинах Cs-покрытий, ML: I = 0.23, 2 = 0.6, 3 = 1.0. На вставке приведено изменение работы выхода.



Рис. 2. Приповерхностный изгиб зоны проводимости с образованием одного уровня E_1 размерного квантования в аккумуляционном слое (*a*) и зарядовая плотность $\rho(x, y)$ в плоскости поверхности (*b*).

один уровень размерного квантования (рис. 2). В плоскости поверхности (xy) квантования нет, и имеется квазивырожденный 2D-электронный газ с плотностью электронных состояний $\rho(E) = \text{const.}$ Именно эти электронные состояния из аккумуляционного слоя возбуждаются *s*-поляризованным светом. Природа индуцированного формирования потенциала аккумуляционного слоя может быть связана в нашем случае с созданием за счет адсорбции внешнего положительного заряда атомов Cs и аккумуляции отрицательного заряда электронов, захваченных на 2D-уровни размерного квантования.

Изменение толщины покрытия Cs вплоть до 1 ML приводит к изменению интенсивности фотоэмиссионного тока. Это вызвано в основном изменениями потенциала аккумуляционного слоя, который индуцирован адсорбцией атомов Cs, и в меньшей степени обусловлено изменением работы выхода φ системы, поскольку φ практически не изменяется при Cs-покрытиях, больших чем 0.5 ML. Обнаруженный эффект формирования на поверхности *n*-InGaN(0001) аккумуляционного слоя и модификация его параметров при адсорбции Cs дает возможность целенаправленно менять параметры аккумуляционного слоя в широких пределах.

Прямое наблюдение фотоэмиссии из аккумуляционного слоя при отсутствии возбуждения объемной фотоэмиссии из валентной зоны *n*-InGaN позволяет определить некоторые параметры потенциальной ямы. Резкое уменьшение фотоэмиссии при hv > 3.1 eV, отсутствие фотоэмиссии при энергиях возбуждения больших, чем 3.3 eV, а также отсутствие скачков или точек излома фотоэмиссионных зависимостей $I_S(hv)$ позволяет допустить, что имеется по крайней мере одна зона E_1 заполненных электронных состояний ниже уровня Ферми. При расчете параметров аккумуляционного слоя мы предполагаем наличие одной зоны $\rho(E) = \text{const}$ (рис. 2). Модифицированная теория пороговой фотоэмиссии Урбаха [15,16] позволяет определить матричный элемент $|M_S|^2$ и энергетическое положение зоны E_1 относительно уровня Ферми E_F. Предполагается, что основной вклад вносят оптические переходы при возбуждении электронов аккумуляционного слоя. Матричный элемент $|M_S|^2$ определяется при минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментального фотоэмиссионного спектра от теоретического спектра. На рис. 3 представлены результаты описанного выше подхода. Кривая 1 соответствует экспериментальному спектру $I_{S}(hv)$ при покрытии 0.5 ML. Как видно, расчетная кривая 2 хорошо совпадает с экспериментальной кривой. При расчете мы не принимали во внимание интерференцию света в подложке. Рассчитанный матричный элемент $|M_S|^2$ приведен на рис. 3 (кривая 3). Для данного матричного элемента значение E₁ соответствует $\sim 0.4 \,\text{eV}$. Увеличение покрытия Cs приводит к незначительному росту энергии E_1 до значения $\sim 0.45\,{
m eV}$ при монослойном покрытии.

Полученные нами результаты и оценки свидетельствуют о том, что наибольшие изменения потенциала аккумуляционного слоя происходят в начальной стадии адсорбции до Cs-покрытий ~ 0.4 ML, в то время как дальнейшее увеличение покрытия Cs незначительно меняет глубину потенциальной ямы. Тем не менее увеличение покрытия Cs до значений бо́льших, чем 0.4 ML, при практически неизменной глубине потенциальной ямы приводит к другому эффекту, а именно росту плотности состояний. Все это дает нам возможность управлять параметрами аккумуляционного слоя, такими как глубина потенциальной ямы и плотность электронных состояний.

Интенсивность фототока в максимуме для интерфейса Cs/n-InGaN(0001) сравнима с интенсивностью фототока для традиционной системы Cs/GaAs и составляет ~ 20% от интенсивности фототока для интерфейса Cs/n-GaN(0001). Приведенные оценки получены с



Рис. 3. Спектральная зависимость фототока $I_S(hv)$ при возбуждении *s*-поляризованным светом для Cs-покрытия толщиной 0.5 ML на поверхности *n*-InGaN(0001). *1* — экспериментальный спектр, 2 — рассчитанный спектр, 3 — матричный элемент фотоэмиссии $|M_S|^2$.



Рис. 4. Осцилляции в спектрах фототока $I_S(hv)$ (1) и отражения $R_S(hv)$ (2) для интерфейса Cs/n-InGaN(0001) при толщине Cs-покрытия 0.7 ML.

использованием данных [9,17]. Необходимо также отметить, что в нашем случае в Cs/n-InGaN по сравнению с Cs/n-GaN спектральная полоса возбуждения фотоэмиссии более узкая, и вид матричного элемента резко отличается от колоколообразной формы в случае Cs/n-GaN [10,11]. Значительно меньшая интенсивность фотоэмиссии в случае Cs/n-InGaN по сравнению с Cs/n-GaN при одинаковых работах выхода систем указывает на то, что плотность состояний в аккумуляционном слое для Cs/n-InGaN меньше, чем для Cs/n-GaN. Проведенные нами оценки глубины потенциальной ямы показывают также, что потенциальная яма в случае Cs/n-InGaN более мелкая, чем для Cs/n-GaN.

Создание аккумуляционного слоя на поверхности широкозонного полупроводника обусловило появление нового для фотоэмиссии эффекта, а именно возникновение осцилляционной структуры в спектральной зависимости фотоэмиссионного тока. Обнаружено, что осцилляции в спектрах $I_S(hv)$ фотоэмиссии (рис. 1) наблюдаются во всем исследованном нами диапазоне Cs-покрытий. Амплитуда осцилляций в спектре $I_{S}(hv)$ увеличивается по мере уменьшения работы выхода. На рис. 4 приведены спектральные зависимости фотоэмиссии $I_S(hv)$ (кривая 1) и коэффициента отражения света $R_S(h\nu)$ (кривая 2), полученные in situ для интерфейса Cs/n-InGaN при Cs-покрытии ~ 0.7 ML. Видны ярко выраженные осцилляции в обоих спектрах. Следует отметить, что максимумы коэффициента отражения света совпадают с минимумами фототока. Природа осцилляций в спектре отражения хорошо известна и связана с интерференцией Фабри-Перо в плоскопараллельной пластине образца при возбуждении в области прозрачности. В традиционных фотокатодах (Cs/GaAs и др.) природа фотоэмиссии связана с возбуждением электронных состояний валентной зоны, что соответствует полосе фундаментального поглощения, в которой интерференционные эффекты не возникают. Наличие аккумуляционного слоя дает уникальную возможность наблюдать в спектрах фотоэмиссии эффект осцилляций фототока, природа которых также связана с интерференцией Фабри–Перо между двумя параллельными поверхностями образца GaN. Следует подчеркнуть, что возбуждение фотоэмиссии происходит в области прозрачности GaN. Поскольку возбуждающий свет падает на образец со стороны аккумуляционного слоя, фотоэмиссия может возбуждаться как падающим светом, так и многократно отраженным от обратной стороны образца. Периоды осцилляций фототока и коэффициента отражения совпадают и соответствуют ~ 0.08 eV.

Расчет толщины образца по периоду осцилляций дает значение $3.32 \,\mu$ m, что хорошо коррелирует с данными по эпитаксиальному росту. В расчете учитывалось значение n = 2.33 для показателя преломления. Коэффициенты амплитудной модуляции фототока δ_{ph} и коэффициента отражения δ_r совпадают с хорошей точностью: $\delta_{ph} = \delta_r = 0.23 \pm 0.02$. Совпадение периода осцилляций, коэффициентов амплитудной модуляции, а также противофазное поведение осцилляций фототока и коэффициента отражения подтверждают тот факт, что природа фотоэмиссии связана с возбуждением электронов из узкой приповерхностной области, в которой расположен аккумуляционный слой.

Таким образом, в работе обнаружено и исследовано формирование на поверхности *n*-In_{0.1}Ga_{0.9}N(0001) аккумуляционного нанослоя, индуцированного адсорбцией атомов Cs. Возникновение потенциала аккумуляционного слоя и появление уровня размерного квантования наблюдаются при очень малых Cs-покрытиях меньших, чем 0.1 ML. Рост цезиевого покрытия приводит к резкому увеличению глубины потенциальной ямы аккумуляционного слоя и росту плотности состояний. Максимально наблюдаемое значение энергии первого уровня размерного квантования соответствует $\sim 0.45 \, \mathrm{eV}$, что достигается при монослойном Cs-покрытии. Наличие аккумуляционного слоя в зоне проводимости InGaN позволяет наблюдать новый для фотоэмиссии эффект появление осциляционной структуры в спектрах фотоэмиссии. Природа эффекта связана, во-первых, с интерференцией Фабри-Перо в плоскопараллельной пластине образца при облучении светом из области прозрачности InGaN и во-вторых, с возбуждением фотоэмиссии из аккумуляционного нанослоя.

Авторы выражают благодарность С.В. Иванову за плодотворные дискуссии, а также М.С. Дунаевскому за помощь в эксперименте.

Список литературы

- M.G. Betti, R. Biagi, U. del Pennino, N. Mariani, M. Pedio. Phys Rev. B 53, 13605 (1996).
- [2] L. Ölsson, C.B.M. Andersson, M.C. Hakansson, J. Kanski, L. Ilver, U.O. Karlsson. Phys. Rev. Lett. 76, 3626 (1996).

- [3] V.Yu. Aristov, G. Le Lay, V.M. Zhilin, G. Indlekofer, C. Grupp, A. Taleb-Inrahimi, P. Soukiassian. Phys. Rev. B 60, 7752 (1999).
- [4] M.G. Betti, V. Corradini, G. Bertoni, P. Cassarini, C. Mariani, A. Abramo. Phys. Rev. B 63, 155 315 (2001).
- [5] G.R. Bell, T.S. Jones, C.F. McConville. Appl. Phys. Lett. 71, 3688 (1997).
- [6] I. Mahbood, T.D. Veal, L.F.J. Piper, C.F. McConville. Phys. Rev. B 69, 201 307 (2004).
- [7] T.D. Veal, P.H. Jefferson, L.F.J. Piper, C.F. McConville, T.B. Joyce, P.R. Chalker. Appl. Phys. Lett., 89, 202 110 (2006).
- [8] G.V. Benemanskaya, V.S. Vikhnin, N.M. Shmidt, G.E. Frank-Kamenetskaya, I.V. Afanasiev. Appl. Phys. Lett. 85, 1365 (2004).
- [9] Г.В. Бенеманская, Г.Э. Франк-Каменецкая, Н.М. Шмидт. ЖЭТФ 130, 506 (2006).
- [10] Г.В. Бенеманская, М.Н. Лапушкин, С.Н. Тимошнев. ФТТ 49, 613 (2007).
- [11] G.V. Benemanskaya, S.V. Ivanov, M.N. Lapushkin. Solid State Commun. 143, 476 (2007).
- [12] S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, T.V. Shubina. J. Cryst. Growth 301, 465 (2007).
- [13] В.Н. Жмерик, А.М. Мизеров, А.М. Шубина. ФТП 42, 630 (2008).
- [14] V.-H. Kim, S.-N. Lee, Ch. Huh. Phys. Rev. B 61, 10966 (1999).
- [15] Г.В. Бенеманская, М.Н. Лапушкин, М.И. Урбах. ЖЭТФ 102, 1664 (1992).
- [16] A. Liebsch, G.V. Benemanskaya, M.N. Lapushkin. Surf. Sci. 302, 303 (1994).
- [17] И.В. Афанасьев, Г.В. Бенеманская, Г.Э. Франк-Каменецкая, В.С. Вихнин, Н.М. Шмидт. Патент РФ на изобретение № 2249877 (2005).