

АККУМУЛЯЦИОННЫЕ ЗАРЯДОВЫЕ СЛОИ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ИНТЕРФЕЙСОВ Cs, Ba/*n*-GaN(0001)

Г. В. Бенеманская^{a*}, Г. Э. Франк-Каменецкая^b, Н. М. Шмидт^a, М. С. Дунаевский^a

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

^b Санкт-Петербургский государственный технологический институт
198013, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 15 марта 2006 г.

Установлено, что ультратонкие цезиевые и бариевые покрытия кардинально изменяют электронные свойства поверхности и приповерхностной области эпитаксиальных слоев GaN(0001) *n*-типа. Впервые за счет адсорбции на поверхности полупроводника сформирован квазидвумерный электронный канал — зарядовый аккумуляционный слой. Обнаружено, что фотоэмиссия из аккумуляционного слоя возбуждается видимым светом из области прозрачности GaN и характеризуется высоким квантовым выходом. Установлено, что фотоэмиссионные пороги $h\nu_s$ и $h\nu_p$ для *s*- и *p*-поляризованного возбуждения равны и соответствуют работе выхода. Найдено, что для интерфейсов Cs, Ba/*n*-GaN минимум работы выхода наблюдается при степенях Cs- или Ba-покрытий, близких к 0.5 монослоя. В электронном спектре поверхностных состояний интерфейсов Cs, Ba/*n*-GaN обнаружены две индуцированные зоны, обусловленные локальным взаимодействием атомов цезия (бария) с оборванными связями галлия. Обнаружен новый для фотоэмиссии эффект — появление осцилляционной структуры в спектральных зависимостях фотовыхода. Предложена модель эффекта. Установлена корреляция электронных и фотоэмиссионных свойств интерфейсов со структурным совершенством эпитаксиальных слоев *n*-GaN(0001).

PACS: 73.20.-г, 79.60.-i

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования последних лет показали, что поверхность нитридов группы III Периодической системы вносит существенный вклад во многие оптические и электронные процессы. В то же время число работ, посвященных исследованию свойств поверхности нитридов, немногочисленно. Например, не выяснено, какое влияние оказывают структурные особенности нитридов группы III на свойства поверхности. Известно, что по характеру структурной организации нитриды группы III существенно отличаются от традиционных полупроводников III–V. Для нитридов группы III гексагональной модификации, являющихся основой излучающих приборов для коротковолновой области спектра, типичным является сложный характер структурной организации. Она

включает не только высокую плотность дислокаций (порядка 10^9 см⁻²), но также мозаичную структуру, состоящую из доменов с разными углами разворота и наклона относительно друг друга [1–9]. Процесс релаксации системы очень чувствителен к небольшим изменениям технологических параметров, что порождает многообразие форм существования нитридов группы III — от практически несросшихся доменов с размерами 100–1000 нм до хорошо сросшихся доменов с отрелаксированными границами.

Материал со сросшимися доменами также может различаться по характеру структурной организации в зависимости от величины углов разворота и наклона доменов. Для структурно хорошо организованного материала типичными являются небольшие углы разворота и наклона доменов и их срастание с преимущественным образованием дилатационных границ. Для структурно плохо организованного мате-

*E-mail: Galina.Benemanskaya@mail.ioffe.ru

риала с большими углами разворота и наклона доменов преобладающими являются дислокационные стенки на границах срастающихся доменов [9]. Известно, что это структурное разнообразие приводит к значительному изменению объемных оптических и электрических свойств. Например, в зависимости от структурной организации GaN наблюдается сдвиг максимума излучения в спектрах фото- и электролюминесценции, различие в значениях подвижности в широких пределах от 20 до 1000 см²/В · с при комнатной температуре, а также изменение механизма транспорта носителей от прыжкового, типичного для низкоразмерных структур, до традиционного, наблюдаемого для элементарных полупроводников [8, 9]. Особенности характера структурной организации приводят к существованию более развитого рельефа поверхности по сравнению с традиционными полупроводниками. Природа развитого рельефа поверхности связана с тем, что атомные плоскости доменов могут быть развернуты и наклонены относительно друг друга, а часть доменов может возвышаться над остальными. В какой мере эти особенности могут повлиять на явления, протекающие на поверхности, до сих пор не выяснено.

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 при создании эмиссионных и фотодетекторных устройств, а также приборов спинтроники [1–4, 10–13]. Особое значение для получения барьеров Шоттки и фотоэмиттеров в ближней ультрафиолетовой области имеет поверхность GaN(0001). За счет атомов галлия, которые образуют верхний слой поверхности, данный полупроводниковый материал имеет высокую адсорбционную активность. Это дает основание для пристального внимания к системам металл/GaN(0001), фундаментальные исследования которых в последнее время усиленно развиваются.

Адсорбция цезия исследована методами рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии, а также электронной оже-спектроскопии для эпитаксиальных слоев GaN(0001) *p*-типа [12–15] и для образца GaN(0001) *n*-типа при температуре 150 К [16, 17]. Показано, что адсорбция цезия приводит к понижению работы выхода φ , изменению сродства к электрону на поверхности и некоторой модификации спектра собственных поверхностных состояний, расположенных ниже края валентной зоны. Было определено, что работа выхода, рав-

ная $\varphi \approx 4.3$ эВ для чистой поверхности GaN(0001) *n*-типа, уменьшается при адсорбции цезия до значения $\varphi \approx 1.35$ эВ. Следует отметить, что такое резкое уменьшение работы выхода при адсорбции цезия наблюдается только на поверхности GaN(0001) *n*-типа, тогда как на поверхности GaN(0001) *p*-типа минимальное значение $\varphi \approx 3.5$ эВ. В перечисленных работах количество адсорбированного цезия или степень субмонослойных Cs-покрытий не установлены. Остаются неясными также природа резкого понижения работы выхода и характер взаимодействия адсорбированных атомов цезия. Крайне мало работ по изучению электронных свойств для других ультратонких интерфейсов металл/GaN, при этом адсорбция бария вообще не исследована. Полностью отсутствуют исследования корреляции электронных, фотоэмиссионных и адсорбционных свойств с атомной структурой поверхности. Поэтому представляется актуальным проведение исследований интерфейсов металл/GaN как с применением различных адсорбатов, так и с использованием эпитаксиальных слоев GaN, которые различаются по своей структурной организации и по качеству поверхности.

В данной работе для эпитаксиальных слоев *n*-GaN(0001) с разным характером структурной организации проведены комплексные исследования фотоэмиссионных и электронных свойств ультратонких интерфейсов Cs/*n*-GaN и Ba/*n*-GaN. Адсорбция металлов на поверхности *n*-GaN(0001) использовалась в качестве «атомарного» зонда и предоставляла возможность изучать электронные свойства в процессе формирования интерфейсов при локальных взаимодействиях адсорбированных атомов с поверхностью.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы *n*-GaN(0001) выращены методом эпитаксии из металлорганических соединений (MOCVD) на сапфировых подложках (0001) и легированы кремнием с концентрацией $(1-3) \cdot 10^{17}$ см⁻³. Эпитаксиальные слои GaN с разным характером структурной организации получены путем изменения режима роста буферного слоя. Характер структурной организации контролировался методами атомно-силовой (АСМ) и просвечивающей микроскопии. В данной работе проведены фотоэмиссионные исследования для двух типов образцов. Образцы типа I с лучшим характером структурной организации имеют хорошо отрелаксированную систему протяженных дефектов с

когерентным согласованием доменов мозаичной структуры и образованием дилатационных границ с низкой плотностью (порядка 10^8 см^{-2}) дислокаций. Образцы типа I имеют подвижность электронов около $600 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Образцы типа II, менее структурно-совершенные, кроме дилатационных границ имеют большую плотность дислокационных стенок на границах доменов мозаичной структуры и на порядок большую плотность прорастающих винтовых дислокаций. Тип II характеризуется подвижностью электронов около $300 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Образцы GaN имеют толщину 3–4 мкм и концентрацию электронов $(1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 1 представлена морфология поверхности эпитаксиальных слоев $n\text{-GaN}(0001)$, полученная методом АСМ для образцов типа I и II. АСМ-измерения проводились с помощью прибора Solver P-47H в полуконтактном режиме зондами NSG11 (НТ-МДТ) с радиусом закругления 10–20 нм.

Фотоэмиссионные исследования проведены *in situ* в вакууме ($P \approx 1 \cdot 10^{-10}$ Торр) при комнатной температуре. Изучены процессы образования ультратонких интерфейсов при адсорбции цезия и бария на поверхность различных образцов $n\text{-GaN}(0001)$. Степень субмонослойного покрытия определялась с точностью 10% по оригинальной методике [18, 19]. Использовался метод пороговой фотоэмиссионной спектроскопии (ПФС) при s - и p -поляризованном возбуждении, который успешно применялся для изучения электронных свойств интерфейсов в случае адсорбции металлов на поверхности полупроводников с относительно небольшой запрещенной зоной, Si(100) [19, 20], Si(111) [20, 21], GaAs(100) [22, 23].

Метод ПФС основан на разделении объемной и поверхностной фотоэмиссии, а также на эффекте припорогового усиления фотоэмиссии с поверхностных состояний [19–23]. Использование поляризованного возбуждения позволяет исследовать фотоэлектронную эмиссию с разной глубины образца от квазиобъемной при s -поляризации до поверхностной фотоэмиссии при p -поляризации и получать информацию о характере интерфейсов, механизмах локального взаимодействия, электронном спектре поверхностных состояний, двумерных фазовых переходах, величине работы выхода и ионизационной энергии. В случаях s -поляризованного света и тангенциальной компоненты p -поляризованного света возбуждаются объемные электронные состояния подложки. При этом фотоэмиссия происходит из объемной области, величина которой определяется глубиной выхода (30–40 нм) низкоэнергетиче-

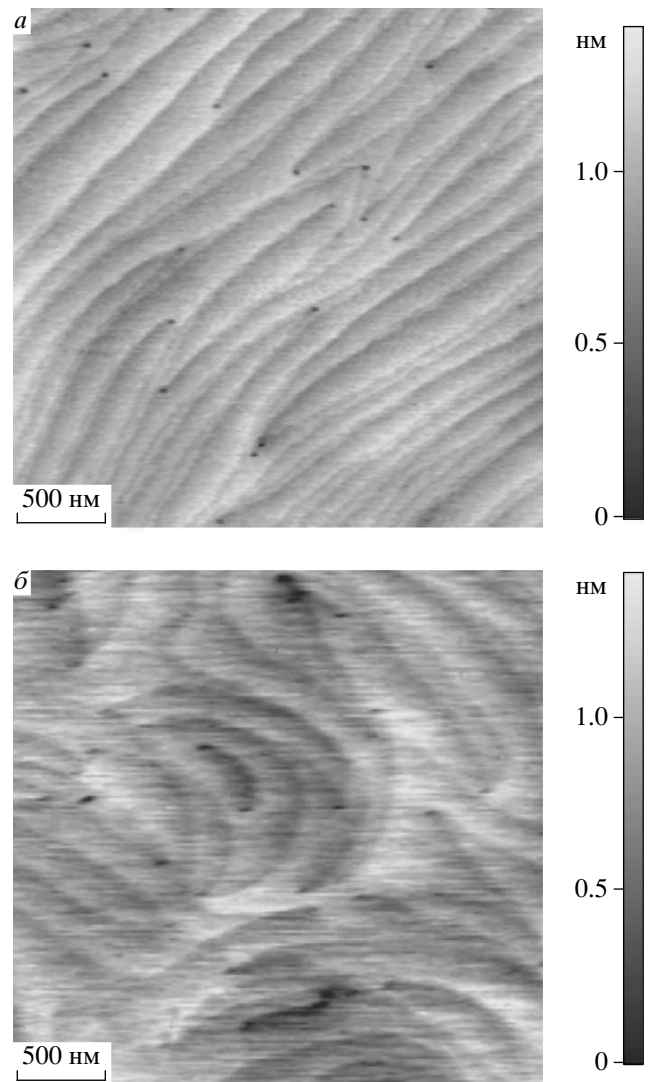


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности двух эпитаксиальных слоев $n\text{-GaN}(0001)$, иллюстрирующие когерентное согласование доменов мозаичной структуры с образованием дилатационных границ: a — образец типа I; b — образец типа II

ских фотоэлектронов. Такая традиционная объемная (квазиобъемная) пороговая фотоэмиссия происходит при оптическом возбуждении состояний валентной зоны, следовательно, порог фотоэмиссии $h\nu_s$ для s -поляризованного света должен соответствовать ионизационной энергии, равной положению края валентной зоны E_v на поверхности относительно уровня вакуума E_{vac} . Нормальная компонента p -поляризованного света возбуждает только поверхностные состояния, которые локализованы непосредственно на поверхности, на глубине не бо-

лее 0.5 нм. Если поверхностные состояния расположены в запрещенной зоне полупроводника, то фотоэмиссионные пороги могут различаться, $h\nu_s > h\nu_p$. При этом порог $h\nu_p$ определяется либо длинноволновым краем поверхностной зоны, либо, в случае металлизации поверхности, положением уровня Ферми E_F . Метод позволяет получать детальную информацию о структуре поверхностных зон из спектров $I_p(h\nu)/I_s(h\nu)$ поверхностной фотоэмиссии, где I_p и I_s — фотоэмиссионные токи при возбуждении соответственно p - и s -поляризованным светом. Спектры I_p/I_s поверхностной фотоэмиссии пропорциональны плотности поверхностных состояний. Детальное описание метода содержится в работах [24, 25]. Метод ПФС обладает высокими поверхностной чувствительностью и оптическим разрешением (≤ 0.02 эВ). К достоинствам метода ПФС следует отнести его принципиально неразрушающий характер.

Непосредственно в вакууме образцы n -GaN(0001) подвергались отжигу при температуре около 700 °С. Атомарно-чистый цезий или барий напылялся на поверхность образца из стандартного источника. Фотоэмиссия возбуждалась монохроматическим светом, падающим на образец под углом 45°. Изучались спектры $I_s(h\nu)$ и $I_p(h\nu)$ интегральных фотоэмиссионных токов при возбуждении s - и p -поляризованным светом. Фотоэмиссионные токи измерялись в диапазоне 10^{-13} – 10^{-8} А, погрешность измерений не превышала 10 %.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Зарядовый аккумуляционный слой

Исследование спектральных зависимостей фотоэмиссионных токов $I_s(h\nu)$ и $I_p(h\nu)$ показало, что адсорбция цезия или бария приводит к резкому уменьшению фотоэмиссионных порогов $h\nu_s$ и $h\nu_p$. Неординарность обнаруженного эффекта заключается в том, что энергия порогов уменьшается настолько, что оказывается в видимой области спектра, т. е. в области прозрачности GaN. Для определения степени Cs- и Ва-покрытий, которые приводят к данному эффекту, впервые была определена *in situ* доза адсорбированных атомов на поверхности образцов n -GaN(0001) по методике, предложенной в работах [18, 19]. Результаты позволили вычислить степени цезиевых и бариевых покрытий для всего исследованного нами диапазона. При этом учитывалось, что коэффициенты прилипания цезия и бария равны единице и не изменяются по крайней мере

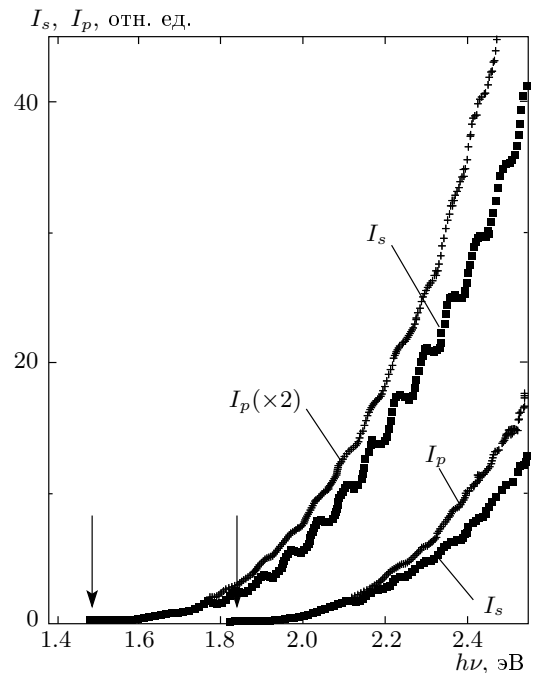


Рис. 2. Спектральные зависимости фототоков $I_s(h\nu)$ и $I_p(h\nu)$ для интерфейса Cs/ n -GaN при цезиевом покрытии 0.2 ML (порог $h\nu_s = 1.82$ эВ, нижние кривые) и 0.35 ML (порог $h\nu_s = 1.45$ эВ, верхние кривые). Стрелками отмечены фотоэмиссионные пороги $h\nu_s = h\nu_p$

в пределах монослоя. Следует отметить, что один монослой (1 ML) соответствует концентрации, при которой один атом металла приходится на один атом галлия на поверхности GaN(0001) 1×1 , и равен $9.89 \cdot 10^{14}$ атом/см² [26].

На рис. 2 приведены спектральные зависимости фотоэмиссионных токов $I_s(h\nu)$ и $I_p(h\nu)$ для двух субмонослойных Cs-покрытий на поверхности n -GaN(0001), образец типа I. Как отмечено выше, основным эффектом является то, что пороги фотоэмиссии резко сдвигаются в область прозрачности исследуемого полупроводника GaN по мере увеличения степени субмонослойных цезиевых покрытий. Исследование спектров $I_s(h\nu)$ и $I_p(h\nu)$ для конкретного покрытия показывает, что вблизи порогов наблюдается практически совпадение спектров с точностью до оптических постоянных. Анализ спектральных зависимостей вблизи пороговых энергий показывает, что пороги $h\nu_s$ и $h\nu_p$ при возбуждении s - и p -поляризованным светом равны во всем диапазоне Cs-покрытий вплоть до 1.2 ML. Равенство порогов установлено также и в случае напыления бария.

На рис. 3 для интерфейсов Cs/ n -GaN и

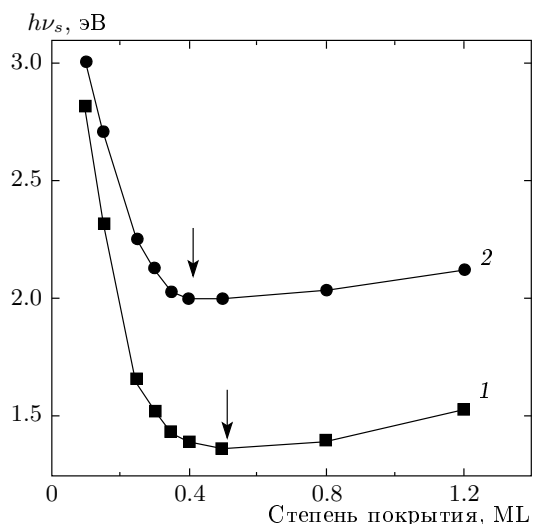


Рис. 3. Изменения фотоэмиссионного порога $h\nu_s$, или работы выхода $h\nu_s = \varphi$ для интерфейсов Cs/n-GaN (кривая 1) и Ba/n-GaN (кривая 2) как функция степени субмонослойного покрытия. Стрелками отмечены положения минимумов работы выхода

Ba/n-GaN представлены кривые изменения порогов $h\nu_s$ объемной фотоэмиссии как функции степени покрытия. Точки на кривых получены из аппроксимации спектральных зависимостей фототока $I_s(h\nu)$, которые регистрировались для каждого покрытия. Кривая 1 иллюстрирует изменение порогов $h\nu_s$ с ростом цезиевого покрытия. Найдено, что минимальное значение энергии порога $h\nu_s$ соответствует 1.40 ± 0.05 эВ при поверхностной концентрации цезия около $5 \cdot 10^{14}$ атом/см². Данное покрытие соответствует примерно 0.5 ML цезия и, следовательно, находится в субмонослойном диапазоне. Отметим, что полученная нами минимальная величина фотоэмиссионного порога $h\nu_s \approx 1.4$ эВ практически совпадает со значением минимума работы выхода (1.35 эВ), который определен для системы Cs/n-GaN при температуре 150 К [17]. Кривая 2 на рис. 3 описывает изменение фотоэмиссионного порога $h\nu_s$ с ростом степени Ва-покрытия. Установлено, что в этом случае уменьшение энергии порога $h\nu_s$ не столь значительно (1.95 ± 0.05 эВ) и происходит при меньшей поверхностной концентрации бария примерно $4 \cdot 10^{14}$ атом/см², что соответствует степени Ва-покрытия около 0.4 ML.

Изучение характера спектральных зависимостей $I_s(h\nu)$ объемной фотоэмиссии во всем исследованном диапазоне Cs- и Ва-покрытий показало, что

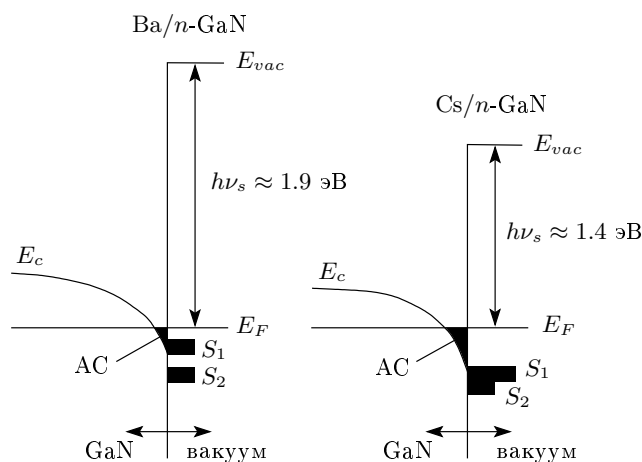


Рис. 4. Энергетическая схема интерфейсов Cs/n-GaN и Ba/n-GaN, отражающая наличие зарядовых аккумуляционных слоев (AC) и поверхностных состояний S_1 и S_2 , индуцированных адсорбцией цезия и бария при степени покрытия 0.5 ML

спектры вблизи порога подчиняются закону Фаулера

$$I_s(h\nu) \propto (h\nu - h\nu_s)^2.$$

Хорошо известно, что данный закон справедлив только при фотоэмиссии из объема металла, а в случае полупроводников — при фотоэмиссии из квазиметаллической зоны поверхностных состояний, расположенной в запрещенной зоне на уровне Ферми [20, 21]. В нашем случае закон Фаулера установлен для объемной фотоэмиссии $I_s(h\nu)$. Отметим, что GaN относится к широкозонным полупроводникам с шириной запрещенной зоны 3.4 эВ. Следовательно, фотоэмиссия при возбуждении в области прозрачности GaN не может быть вызвана возбуждением электронов валентной зоны. Обнаруженный нами эффект свидетельствует о принципиальном отличии природы фотоэмиссии для интерфейсов Cs/n-GaN и Ba/n-GaN от фотоэмиссии для всех известных полупроводниковых фотокатодов, для которых характерно возбуждение электронных состояний валентной зоны.

Таким образом, для интерфейсов Cs/n-GaN(0001) и Ba/n-GaN(0001) фотоэмиссия происходит из квазиметаллических объемных состояний, а именно, наблюдается металлизация приповерхностной области (примерно 20 нм) образца GaN(0001). При этом порог фотоэмиссии соответствует работе выхода $h\nu_s = \varphi$. Совокупность результатов свидетельствует о том, что впервые

обнаружена «нетрадиционная» фотоэмиссия, природа которой связана с возбуждением электронов из зоны проводимости в случае появления в приповерхностной области GaN электронного квазидвумерного канала, так называемого зарядового аккумуляционного слоя. При этом формирование такого слоя индуцируется адсорбцией и происходит за счет приповерхностного изгиба зон, когда край зоны проводимости на поверхности сдвигается ниже уровня Ферми (рис. 4).

Формирование зарядового аккумуляционного слоя в области изгиба зон обеспечивает резкое снижение фотоэмиссионного порога таким образом, что возможным механизмом для фотоэмиссионного процесса оказывается возбуждение электронов зоны проводимости GaN. Таким образом, обнаружен новый для фотоэмиссии эффект — фотоэмиссия из аккумуляционного слоя 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 аккумуляционного слоя, который образуется в процессе адсорбции цезия (бария). Для определения квантового выхода мы провели дополнительные эксперименты по сравнению фотоэмиссионных токов для системы Cs/n-GaN и системы Cs/GaAs(001), обогащенной галлием, причем оба образца одновременно находились в вакуумной камере в одинаковых условиях *in situ*. Результаты показывают [27, 28], что квантовый выход фотоэмиссии для системы Cs/n-GaN при использовании совершенных образцов GaN типа I превосходит квантовый выход фотоэмиссии для системы Cs/GaAs.

Установлено, что адсорбция цезия и бария на поверхности GaN(0001) *n*-типа приводит к образованию зарядового аккумуляционного слоя в области изгиба зон. Сравнение интенсивностей фотоэмиссии и минимальных порогов для интерфейсов Cs/n-GaN и Ва/*n*-GaN показывает, что аккумуляционный слой при адсорбции цезия обладает большими энергетическими параметрами, чем при адсорбции бария. Схематическое изображение аккумуляционных зарядовых слоев представлено на рис. 4. Для поверхности GaN *p*-типа реализация аналогичной картины модификации электронных свойств поверхности при адсорбции металлов представляется маловероятной. Об этом свидетельствует, например, гораздо большее значение минимальной работы выхода (3.6 эВ) для системы Cs/*p*-GaN(0001) [15]. Данный факт указывает, что для образцов *p*-типа в фотоэмиссионном процессе происходит традиционное возбуждение со-

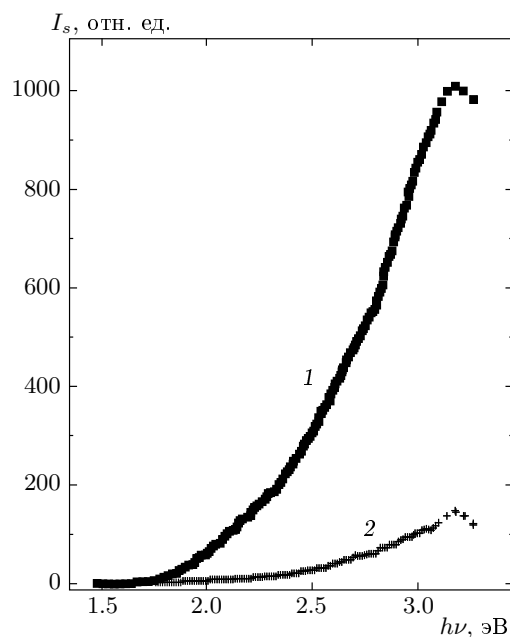


Рис. 5. Спектральные зависимости фотоэмиссионного тока $I_s(h\nu)$ для двух образцов *n*-GaN(0001) при одной и той же величине 0.4 ML Cs-покрытия. Кривая 1 получена для структурно-совершенного образца типа I, кривая 2 — для структурно-несовершенного образца типа II

стояний валентной зоны.

Чтобы определить, каким образом качество подложки GaN(0001) влияет на описанные выше фотоэмиссионные характеристики интерфейсов, были проведены сравнительные исследования различных образцов GaN, которые отжигались и изучались *in situ* в одинаковых экспериментальных условиях. Установлено, что для всех эпитаксиальных слоев *n*-GaN(0001) типов I и II наблюдается образование зарядового аккумуляционного слоя и появление фотоэмиссии при возбуждении в области прозрачности GaN. На рис. 5 представлены типичные спектры $I_s(h\nu)$ объемной фотоэмиссии для двух образцов GaN при одной и той же величине 0.4 ML Cs-покрытия. Видно, что форма спектров и фотоэмиссионные пороги практически одинаковы. Основное различие наблюдается в интенсивности фотоэмиссии. Данные показывают, что для образца типа I фотоэмиссия характеризуется на порядок большими значениями квантового выхода. Одной из причин этого может быть большая дефектность границы между адсорбированным слоем и подложкой в случае структурно-несовершенного образца типа II, что приводит к сильному рассеянию электро-

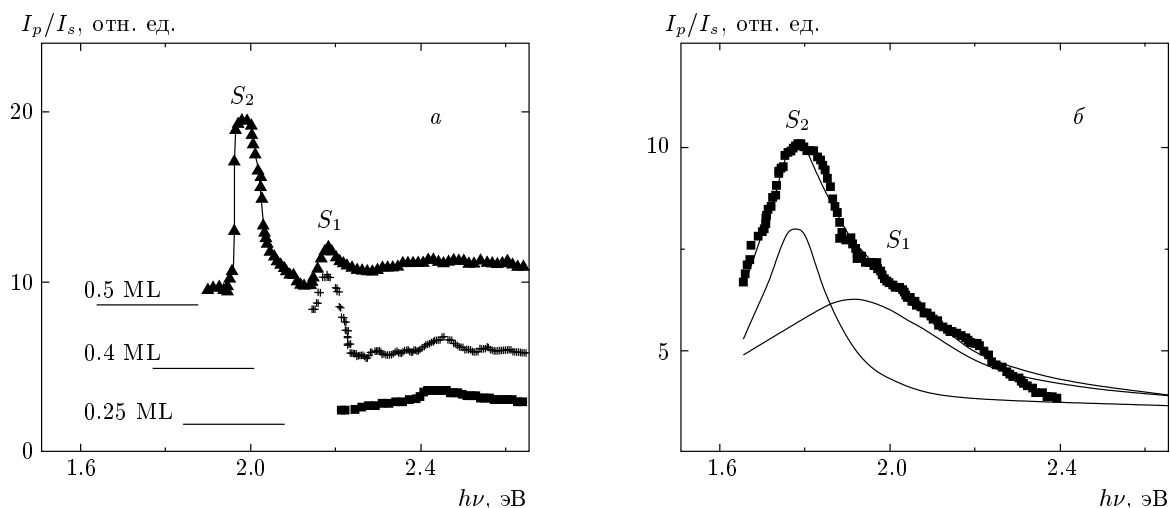


Рис. 6. Спектры $I_p(h\nu)/I_s(h\nu)$ поверхностной фотоэмиссии для различных Ва- и Cs-покрытий на подложке n -GaN(0001): *a* — Ва-покрытия 0.25 ML, 0.4 ML, 0.5 ML (отрезки прямых соответствуют нулевому сигналу); *б* — Cs-покрытие 0.5 ML (сплошные линии — аппроксимация экспериментального спектра гауссовым контуром)

нов на этой границе. Как отмечалось выше, плотность дислокационных доменных стенок в образце типа II значительно больше. Дислокационные стенки являются эффективными центрами безызлучательной рекомбинации и снижают эмиссионную способность, захватывая электроны в приповерхностной области. Следует отметить, что разница в степени структурного совершенства образцов GaN практически не сказывается на форме кривой для фотоэмиссионных порогов, т. е. кривой работы выхода (см. рис. 3). Незначительное различие наблюдается только в величине минимальных значений работы выхода (± 0.05 эВ) как в случае адсорбции цезия, так и в случае адсорбции бария.

3.2. Поверхностные состояния, индуцированные адсорбцией цезия и бария

Поскольку при адсорбции цезия и бария установлено формирование аккумуляционного слоя — электронного канала в приповерхностной области образцов n -GaN, — а также резкое уменьшение работы выхода $\varphi = h\nu_s = h\nu_p$, поиск заполненных электронных поверхностных состояний оказывается возможным проводить в видимой области возбуждения вблизи уровня Ферми. Исследовались интерфейсы Cs/ n -GaN(0001) и Ва/ n -GaN(0001), причем были использованы образцы типов I и II. Для менее совершенных слоев GaN типа II мы не смогли обнаружить каких-либо поверхностных состояний. Приведенные ниже экспериментальные результаты были получены только для слоев GaN типа I, которые характери-

зуются максимально хорошим исходным качеством поверхности.

Для структурно-совершенного образца n -GaN(0001) впервые были обнаружены поверхностные состояния, индуцированные адсорбцией цезия и бария. Детальный анализ спектров поверхностной фотоэмиссии, $I_p(h\nu)/I_s(h\nu)$, в широкой области субмонослойных покрытий показывает, что для адсорбции как цезия, так и бария, начиная с покрытий около 0.3 ML, вблизи уровня Ферми последовательно начинают формироваться индуцированные двумерные поверхностные зоны. Рисунок 6а показывает развитие спектров поверхностной фотоэмиссии при напылении бария. При степени покрытия 0.4 ML в спектре отчетливо виден узкий пик S_1 с энергией 2.18 эВ, а при степени покрытия 0.5 ML появляется следующий пик S_2 с энергией 2.02 эВ. Результаты свидетельствуют о формировании двух узких поверхностных зон, индуцированных адсорбцией бария, которые расположены ниже E_F на 0.1 эВ и 0.3 эВ и которые имеют полуширину примерно 0.05 эВ. На рис. 6б представлен спектр поверхностной фотоэмиссии для степени Cs-покрытия около 0.6 ML. Можно также наблюдать появление в спектре двух индуцированных поверхностных зон, S_1 и S_2 , которые находятся ниже уровня Ферми соответственно на 0.35 эВ и 0.50 эВ. Полуширина Cs-зон составляет соответственно 0.18 эВ и 0.5 эВ, что значительно превосходит полуширины зон для бариевых покрытий.

Характер поверхностных зон, индуцированных адсорбцией цезия и бария на $n\text{-GaN}(0001)$, качественно отличается от индуцированных зон для интерфейсов $\text{Cs}/\text{Si}(111)$ и $\text{Ba}/\text{Si}(111)$ [20, 21]. Между тем сравнение двумерных электронных спектров наших интерфейсов Cs , $\text{Ba}/n\text{-GaN}$ и систем Cs , $\text{Ba}/\text{W}(110)$ обнаруживает ряд общих черт. Для последних систем двумерные спектры имеют различные индуцированные зоны, расположенные вблизи уровня Ферми [29]. Для системы $\text{Ba}/\text{W}(110)$ с ростом Ba -покрытия происходит сложная эволюция спектра, причем две зоны, которые наблюдаются при степени покрытия 0.6 ML, имеют гораздо меньшую полуширину и большую интенсивность по сравнению с зонами в системе $\text{Cs}/\text{W}(110)$. Как показывают теоретические расчеты, зоны, индуцированные адсорбцией цезия, характеризуются преимущественно s - p -гибридизацией [30]. Эффект адсорбции бария отличается тем, что в области интерфейса происходит увеличение локальной плотности не только состояний s - p -гибридизации, но и возбужденных d -состояний атомов бария, что и отвечает за формирование узких зон с большой плотностью состояний [29, 30].

Можно полагать, что в нашем случае узость и интенсивность поверхностных зон для интерфейса $\text{Ba}/n\text{-GaN}$, во-первых, свидетельствует о сложном характере взаимодействия валентных состояний атома бария и оборванных связей галлия и, во-вторых, является еще одним фактором, подтверждающим металлический характер приповерхностной области GaN , т.е. наличие зарядового аккумуляционного слоя — электронного канала в зоне проводимости. По-видимому, в процессе формирования данного «квазиметаллического» интерфейса с ростом концентрации атомов бария характер гибридных состояний изменяется от преимущественно s - d к преимущественно p - d . Выше на рис. 4 представлены энергетические диаграммы изменений в приповерхностной области и на поверхности $n\text{-GaN}(0001)$ при степени Cs - и Ba -покрытий 0.5 ML. Схемы интерфейсов суммируют полученные нами экспериментальные данные с учетом образования аккумуляционного слоя и поверхностных зон, индуцированных адсорбцией.

3.3. Осцилляционная структура спектров фотоэмиссионного тока

На рис. 7 приведены спектры $I_s(h\nu)$ пороговой фотоэмиссии, которые были получены при исследовании адсорбции бария на двух образцах $n\text{-GaN}$ раз-

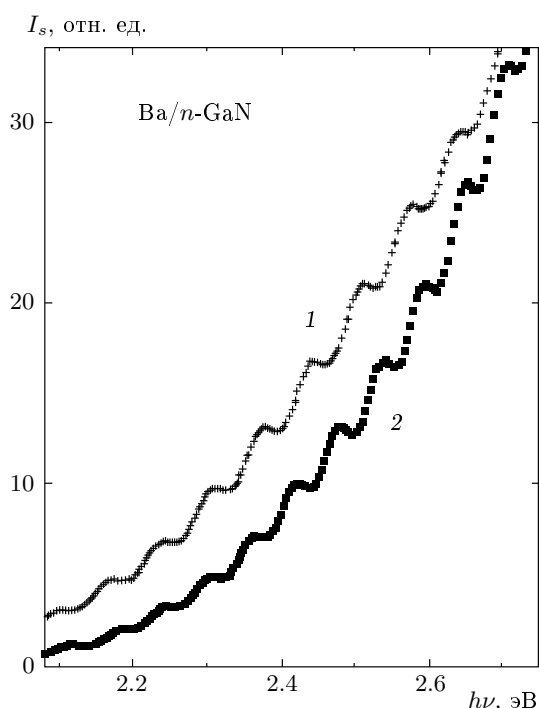


Рис. 7. Осцилляционная структура спектров $I_s(h\nu)$ фотоэмиссионного тока для образцов $n\text{-GaN}(0001)$ различной толщины при Ba -покрытии 0.5 ML. Периоды осцилляций $\delta = 0.070$ эВ (кривая 1) и $\delta = 0.065$ эВ (кривая 2)

личной толщины. Характер спектров представляется крайне необычным. Впервые в спектрах фотоэмиссии обнаружено появление ярко выраженных осцилляций фототока. Аналогичные осцилляции наблюдаются также в спектрах $\text{Cs}/n\text{-GaN}$ (см. рис. 2). Из рис. 7 видно, что число осцилляций в спектре 1 меньше, чем число осцилляций в спектре 2. Период δ осцилляций в конкретном спектре постоянен по энергии и имеет величину $\delta \approx 0.070$ эВ для одного образца GaN (кривая 1) и $\delta \approx 0.065$ эВ для другого образца GaN (кривая 2). Следовательно, период δ осцилляций не зависит от природы адсорбата, а связан с толщиной слоя GaN . Можно отметить также, что для конкретного образца GaN период осцилляций остается неизменным в спектрах при замене адсорбата (Ba или Cs). Амплитуда осцилляций в спектре $I_s(h\nu)$ увеличивается по мере уменьшения работы выхода. В спектрах $I_p(h\nu)$ осцилляции проявляются значительно слабее. Появление осцилляций наблюдается для всех образцов GaN , как для структурно-совершенных типа I, так и для менее совершенных типа II.

Следует подчеркнуть, что как сама фотоэмиссия, так и эффект осцилляций в спектрах фотоэмиссии обнаружены при возбуждении образца GaN в области прозрачности. Нам не известны факты наблюдения такого рода фотоэмиссии, а также наблюдения осцилляций в спектральных зависимостях фотоэмиссионного тока. Из экспериментальных результатов можно заключить, что природа осцилляций в фотоэмиссионных спектрах связана, во-первых, с интерференцией света из области прозрачности, возникающей в плоскопараллельной пластине образца GaN, и, во-вторых, с наличием в приповерхностной области квазидвумерного аккумуляционного слоя. При этом фотоэмиссия из зарядового аккумуляционного слоя (при условии $h\nu \geq \varphi$) может возбуждаться светом, который падает как со стороны вакуума, так и многократно со стороны плоскопараллельной пластины GaN. По оценке интерференции Фабри–Перо в плоскопараллельных пластинках различной толщины периодам осцилляций $\delta = 0.070$ эВ и $\delta = 0.065$ эВ соответствуют толщины образцов 3.83 мкм и 4.15 мкм. При расчетах для GaN учитывался коэффициент преломления 2.32 в спектральной области используемого возбуждения. Приведенные оценки хорошо согласуются с данными о толщине эпитаксиальных слоев GaN, полученными в процессе роста.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования электронных свойств ультратонких интерфейсов Cs/*n*-GaN(0001) и Ва/*n*-GaN(0001) указывают на кардинальную перестройку электронных свойств поверхности в процессе формирования интерфейсов и на неординарные процессы локального взаимодействия адатомов с поверхностью. Впервые непосредственно вблизи поверхности полупроводника сформирован квазидвумерный электронный канал — зарядовый аккумуляционный слой, — параметрами которого можно целенаправленно управлять, изменяя степень субмонослойного покрытия адатомов цезия или бария. Найдено, что фотоэмиссия из аккумуляционного слоя возбуждается светом из области прозрачности GaN, причем квантовый выход фотоэмиссии неожиданно высок и может превосходить квантовый выход для традиционной системы Cs/GaAs(100). Установлено, что значение квантового выхода фотоэмиссии из Cs/*n*-GaN изменяется на порядок в зависимости от структурного совершенства образца GaN. В процессе формирования интерфейсов

на наиболее совершенных эпитаксиальных слоях GaN впервые обнаружены поверхностные зоны, индуцированные адсорбцией цезия и бария. Наличие аккумуляционного слоя в зоне проводимости GaN обусловило возможность обнаружить новый для фотоэмиссии эффект — появление осцилляционной структуры в спектральных зависимостях фототока. Предложена модель эффекта, которая учитывает, во-первых, интерференцию Фабри–Перо в плоскопараллельной пластине GaN при облучении светом из области прозрачности GaN и, во-вторых, возбуждение фотоэмиссии из квазидвумерного зарядового аккумуляционного слоя.

Авторы выражают благодарность В. С. Вихнину и В. В. Лундину за плодотворные дискуссии, а также С. Н. Тимошневу за помощь в эксперименте. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-02-17621) и Программы П-03 Президиума РАН (грант № 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul et al., *J. Appl. Phys. Rev.* **86**, 1 (1999).
2. R. Sweda, *Gallium Nitride and Related Wide Bandgap Materials and Devices: a Market and Technology Overview 1998–2003*, Elsevier Adv. Technol., Oxford, UK (2000).
3. *Nitride Semiconductors. Handbook on Materials and Devices*, ed. by P. Ruterana, M. Albrecht, J. Neugebauer, Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim (2003).
4. Р. З. Бахтизин, Ч.-Ж. Шье, Ч.-К. Шье, К.-Х. Ву, Т. Сакурай, *УФН* **174**, 383 (2004).
5. G. Martinez-Criado, A. Cros, A. Cantarero et al., *J. Appl. Phys.* **88**, 3470 (2000).
6. F. Degave, P. Ruterana, G. Nouet et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 13019 (2002).
7. F. Degave, P. Ruterana, G. Nouet et al., *Phys. Stat. Sol (c)* **0**, 546 (2002).
8. N. M. Schmidt, V. V. Emtsev, A. G. Kolmakov et al., *Nanotechnology* **12**, 471 (2001).
9. A. V. Ankudinov, A. I. Besyulkin, A. G. Kolmakov et al., *Physica B* **340–342**, 462 (2003).
10. S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitter and Lasers*, Springer, Berlin (1997).

11. J. M. Kikkawa and D. D. Awschalom, *Science* **287**, 473 (2000).
12. F. Machuca, Y. Sun, Z. Liu et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 3042 (2000).
13. F. Machuca, Y. Sun, Z. Liu et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 2721 (2002).
14. C. I. Wu and A. Kahn, *J. Appl. Phys.* **86**, 3209 (1999).
15. C. I. Wu and A. Kahn, *Appl. Surf. Sci.* **162–163**, 250 (2000).
16. M. Eyckeler, W. Mönch, T. U. Kampen et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 2224 (1998).
17. T. U. Kampen, M. Eyckeler, and W. Mönch, *Appl. Surf. Sci.* **123–124**, 28 (1998).
18. Г. В. Бенеманская, Д. В. Дайнека, Г. Э. Франк-Камене́цкая, *Письма в ЖЭТФ* **45**, 699 (1997).
19. Г. В. Бенеманская, Д. В. Дайнека, Г. Э. Франк-Камене́цкая, *ЖЭТФ* **114**, 2145 (1998).
20. G. V. Benemanskaya, D. V. Daineka, and G. E. Frank-Kamenetskaya, *Surf. Rev. Lett.* **5**, 91 (1998).
21. G. V. Benemanskaya, D. V. Daineka, and G. E. Frank-Kamenetskaya, *J. Phys: Condens. Matter* **11**, 6679 (1999).
22. Г. В. Бенеманская, Д. В. Дайнека, Г. Э. Франк-Камене́цкая, *ЖЭТФ* **119**, 342 (2001).
23. G. V. Benemanskaya, D. V. Daineka, and G. E. Frank-Kamenetskaya, *Surf. Sci.* **523**, 211 (2003).
24. Г. В. Бенеманская, М. Н. Лапушкин, М. И. Урбах, *ЖЭТФ* **102**, 1664 (1992).
25. A. Liebsch, G. V. Benemanskaya, and M. N. Lapushkin, *Surf. Sci.* **302**, 303 (1994).
26. M.-H. Kim, S.-N. Lee, and Ch. Huh, *Phys. Rev. B* **61**, 10966 (1999).
27. G. V. Benemanskaya, V. S. Vikhnin, N. M. Schmidt, G. E. Frank-Kamenetskaya, and I. V. Afanasiev, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1365 (2004).
28. И. В. Афанасьев, Г. В. Бенеманская, Г. Э. Франк-Камене́цкая, В. С. Вихнин, Н. М. Шмидт, Патент РФ на изобретение № 2249877 (2005).
29. G. V. Benemanskaya, O. P. Burmistrova, and M. N. Lapushkin, *Phys. Lett.* **137A**, 139 (1989).
30. E. Wimmer, *J. Phys. F* **13**, 2313 (1983); **14**, 681 (1984).