

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

на правах рукописи

Пахневич Андрей Александрович

ВКЛАДЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ОБЪЁМНЫХ СОСТОЯНИЙ  
В ФОТОЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ  $p^+$ -GaAs(Cs,O) И  $p$ -GaN(Cs,O)

Специальность 01.04.10 –  
«Физика полупроводников»

Д и с с е р т а ц и я  
на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель –  
доктор физико-математических наук,  
профессор А.С. Терехов

Новосибирск – 2008

## Оглавление

Список основных сокращений и обозначений.....	4
Введение.....	5
Глава 1. Фотоэмиссия электронов из полупроводников с отрицательным электронным сродством: обзор литературы.....	12
1.1. Фотоэмиссия электронов из GaAs(Cs,O).....	12
1.2. Фотоэмиссия электронов из GaN(Cs,O) .....	29
1.3. Постановка задачи .....	43
Глава 2. Методика исследования фотоэмиссии электронов из полупроводника с отрицательным электронным сродством.....	45
2.1. Приготовление и консервация фотокатодов с отрицательным электронным сродством.....	45
2.2. Принципы измерений и описание измерительного стенда.....	53
2.3. Методика измерения спектров квантовой эффективности .....	60
2.4. Методика измерения энергетических распределений эмитированных электронов .....	62
Глава 3. Исследование фотоэмиссии электронов из поверхностных состояний границы раздела $p^+$ -GaAs(Cs,O)-вакуум .....	67
3.1. Проявление вклада электронов, эмитированных из поверхностных состояний, в спектре квантовой эффективности.....	67
3.2. Механизмы формирования спектра квантовой эффективности фотоэмиссии электронов из поверхностных состояний.....	77
3.3. Влияние эффекта Шоттки на спектр квантовой эффективности фотоэмиссии электронов из поверхностных состояний.....	84
Результаты и выводы главы 3.....	90
Глава 4. Исследование фотоэмиссии электронов из $p$ -GaN(Cs,O).....	91
4.1. Эмиссия электронов из состояний запрещённой зоны $p$ -GaN(Cs,O)....	91
4.2. Эмиссия электронов из состояний валентной зоны $p$ -GaN(Cs,O).....	102
4.3. Энергетическая диаграмма границы раздела $p$ -GaN(Cs,O)-вакуум ....	108

Результаты и выводы главы 4.....	113
Заключение. Основные результаты и выводы .....	114
Литература .....	116

## Список основных сокращений и обозначений

ОПЗ	область пространственного заряда
ОЭС	эффективное отрицательное электронное средство
ПС	поверхностное состояние
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СКЭФ	спектроскопия квантовой эффективности фотоэмиссии
УФ	ультрафиолетовый
УФЭС	ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия
ФЭС	фотоэлектронная спектроскопия
ЭР	энергетическое распределение
$\alpha$	коэффициент оптического поглощения
$\chi$	электронное средство
$\chi^*$	эффективное электронное средство
$\epsilon$	диэлектрическая проницаемость
$\epsilon_{\text{bal}}$	энергия баллистических электронов
$\epsilon_{\text{g}}$	ширина запрещённой зоны
$\epsilon_{\text{th}}$	порог внешнего фотоэффекта
$\epsilon_{\parallel}$	компонента энергии фотоэлектронов, связанная с движением вдоль нормали к эмитирующей поверхности
$e$	заряд электрона
$E_{\text{c}}$	энергетическое положение дна зоны проводимости
$E_{\text{f}}$	уровень Ферми
$E_{\text{v}}$	энергетическое положение потолка валентной зоны
$E_{\text{vac}}$	уровень вакуума
$F$	напряжённость электрического поля
$\gamma$	наклон спектральной зависимости энергии баллистических электронов
$\hbar\omega$	энергия фотона
$\phi$	работа выхода
$kT$	тепловая энергия
$m_0$	масса электрона в вакууме
$m_{\text{e}}$	эффективная масса электрона в полупроводнике
$m_{\text{h}}$	эффективная масса дырки в полупроводнике
$\langle m_{\text{h}} \rangle$	средняя эффективная масса дырки в полупроводнике
$N(\epsilon_{\parallel})$	энергетическое распределение эмитированных электронов
$n$	концентрация электронов
$p$	концентрация дырок
QE	квантовая эффективность
$U_{\text{bb}}$	поверхностный изгиб зон

## **Введение**

При нанесении цезия и кислорода поверхность некоторых полупроводников приобретает состояние эффективного отрицательного электронного сродства (ОЭС) [1]. В этом состоянии поверхностный энергетический барьер для электронов снижен настолько, что уровень вакуума лежит ниже дна зоны проводимости в объёме полупроводника. Достижение поверхностью состояния ОЭС делает возможным выход в вакуум фотоэлектронов, имеющих в полупроводнике кинетическую энергию порядка тепловой энергии. Поскольку такие фотоэлектроны составляют доминирующую часть от общего числа фотоэлектронов, то понижение барьера приводит к существенному увеличению квантовой эффективности эмиттера. Эмиттеры с ОЭС широко используются для создания высокочувствительных фотоприёмников [1], источников ультрахолодных [2] и спин-поляризованных [3] электронов.

Создание фотоэмиттеров с ОЭС с физически предельными характеристиками является важной научно-технической задачей. Несмотря на долгую историю исследований, некоторые физические процессы, формирующие картину фотоэмиссии электронов, испускаемых в вакуум эмиттером с ОЭС, остаются непонятыми, и поэтому их исследование имеет научный интерес. С другой стороны, исследование данных процессов интересно и с практической точки зрения, так как их понимание даёт возможность целенаправленного улучшения характеристик эмиттеров. Поиск путей решения данной задачи предполагает как развитие методов исследования физических процессов, определяющих характеристики фотоэмиттеров, так и изучение возможности применения новых материалов в качестве фотоэмиттеров с ОЭС.

Интерес к изучению фотоэмиссии электронов из поверхностных состояний (ПС) границы раздела «полупроводник с ОЭС»-вакуум обусловлен возможностью использования фотоэмиссии для изучения свойств ПС. Поверхностные состояния определяют профиль потенциальной энергии

на границе раздела, а также скорость поверхностной рекомбинации и, таким образом, влияют на важнейшие характеристики фотоэмиттера: квантовую эффективность, величину ОЭС и величину темнового тока [1]. Важную роль в данных процессах играют ПС с энергиями в запрещённой зоне полупроводника. Фотоэмиссия электронов из ПС остаётся слабо изученной. В частности, не до конца понятна возможность исследования фотоэмиссии электронов, эмитированных из ПС запрещённой зоны  $p^+$ -GaAs(Cs,O) с ОЭС, из-за маскирующего влияния фотоэмиссии электронов, эмитированных из объёмных состояний валентной зоны. Для выяснения этого вопроса и углубления знаний о фотоэмиссии электронов из ПС необходимо совершенствовать метод исследования фотоэмиссии электронов из ПС, и провести её детальное изучение.

Интерес к изучению фотоэмиссионных свойств  $p$ -GaN(Cs,O) обусловлен перспективой создания на его основе фотоэмиттера с уникальными характеристиками: избирательной чувствительностью к излучению ультрафиолетового (УФ) диапазона, рекордно высокой квантовой эффективностью, достигающей 72% [4], малым темновым током и устойчивостью эмитирующей поверхности к отравлению остаточными газами. Создание совершенных фотоэммитеров УФ диапазона позволит решить целый ряд насущных задач в медицине, астрономии и военной области. Научный интерес к изучению фотоэмиссии из  $p$ -GaN(Cs,O) вызван необычными, по сравнению с другими полупроводниками, свойствами данного полупроводника. Хотя принципиальная возможность создания фотоэмиттера с ОЭС на основе  $p$ -GaN(Cs,O) уже показана [5,6,7], но фотоэмиссия электронов из  $p$ -GaN(Cs,O) в вакуум изучена далеко не полностью. В частности, в литературе отсутствуют сведения об изучении энергетических распределений фотоэлектронов, эмитированных из  $p$ -GaN(Cs,O) в окрестности порога межзонных переходов. Имеющиеся немногочисленные данные [5,6,7] об энергетической диаграмме границы раздела  $p$ -GaN(Cs,O)-вакуум различаются и нуждаются в уточнении.

## **Цель работы**

Целью работы является исследование фотоэмиссии электронов из поверхностных состояний  $p^+$ -GaAs(Cs,O) и  $p$ -GaN(Cs,O) с отрицательным электронным сродством и уточнение энергетической диаграммы границы раздела  $p$ -GaN(Cs,O)-вакуум.

## **Объекты исследования**

Объектами исследования выбраны фотокатоды с ОЭС, изготовленные на основе  $p^+$ -GaAs и  $p$ -GaN.

Выбор полупроводника  $p^+$ -GaAs обусловлен тем, что он является основным материалом, используемым для создания фотоэммиттеров с ОЭС. Кроме того, система  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-вакуум является модельной системой для изучения ПС границы раздела «полупроводник с ОЭС»-вакуум по следующим причинам. Во-первых, современная технология позволяет получать атомарно-чистую атомарно-гладкую и структурно-упорядоченную поверхность  $p^+$ -GaAs. Во-вторых, эпитаксиальные слои  $p^+$ -GaAs отличаются низкой плотностью дефектов кристаллической структуры. Присутствие данных дефектов нежелательно ввиду того, что они образуют дополнительные электронные состояния, фотоионизация которых может затруднять изучение фотоэмиссии электронов, эмитированных из ПС.

Выбор полупроводника  $p$ -GaN вюрцитной кристаллической модификации связан с перспективой его применения в фотоприёмниках УФ диапазона. Кроме того, выбора обусловлен малоизученностью фотоэмиссии электронов из фотокатодов с ОЭС на основе  $p$ -GaN.

## **Методы исследования**

В диссертации используются методы спектроскопии квантовой эффективности фотоэмиссии и фотоэлектронной спектроскопии.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Исследование фотоэмиссии электронов из поверхностных состояний в полупроводниках с ОЭС позволяет измерять работу выхода поверхности и её изменение во внешнем электрическом поле.
2. Измерение энергетических распределений электронов, эмитированных p-GaN(Cs,O) в вакуум, позволяет определить энергетическую диаграмму границы раздела p-GaN(Cs,O)-вакуум.

### **Структура диссертации**

Диссертация состоит из оглавления, списка основных сокращений и условных обозначений, введения, четырёх глав, заключения, списка цитируемой литературы.

Во введении обоснованы актуальность исследования и выбор объектов исследования, указаны методы исследования, сформулированы цель работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы. В разделе 1.1 рассмотрена фотоэмиссия электронов из GaAs(Cs,O) в вакуум. Обзор литературы показал, что некоторым аспектам фотоэмиссии электронов из ПС границы раздела GaAs(Cs,O)-вакуум до сих пор уделялось мало внимания. В частности, возможность экспериментального изучения фотоэмиссии из ПС запрещённой зоны p<sup>+</sup>-GaAs(Cs,O) остаётся не до конца ясной. Трудность исследования фотоэмиссии электронов из ПС запрещённой зоны GaAs с ОЭС обусловлена маскирующим влиянием фотоэмиссии электронов из валентной зоны полупроводника при комнатной температуре. В разделе 1.2 рассмотрена фотоэмиссия электронов из GaN(Cs,O) в вакуум. Обзор литературы показал, что фотоэмиссия электронов из GaN(Cs,O) в вакуум изучена слабо. Остаются неизученными энергетические распределения фотоэлектронов, эмитированных из p-GaN(Cs,O) в окрестности порога межзонных переходов и, в связи с этим, нет детальной информации об оптических переходах, участвующих в фотоэмиссии. Остаётся неизученной фотоэмиссия горячих

электронов. Имеющиеся в литературе данные о массе тяжёлой дырки в GaN и об энергетической диаграмме границы раздела p-GaN(Cs,O)-вакуум различаются и нуждаются в уточнении. В разделе 1.3 на основании сделанных из обзора литературы выводов сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе описана методика эксперимента. Эксперименты выполнены на вакуумных фотодиодах, составной частью которых являются полупроводниковые фотокатоды с ОЭС. В разделе 2.1 описаны конструкции вакуумных фотодиодов с  $p^+$ -GaAs(Cs,O)- и p-GaN(Cs,O)-фотокатодами. Для исследования фотоэмиссии электронов из полупроводника с ОЭС использовались методы спектроскопии квантовой эффективности фотоэмиссии и фотоэлектронной спектроскопии. В разделе 2.2 изложены принципы измерений и описание измерительного стенда, реализующего данные методы. Детали измерения спектров квантовой эффективности и энергетических распределений эмитированных фотоэлектронов изложены в разделах 2.3 и 2.4 соответственно.

Третья глава посвящена исследованию фотоэмиссии электронов из ПС на границе раздела  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-вакуум. В разделе 3.1 установлено, что измерение спектра квантовой эффективности  $p^+$ -GaAs(Cs,O) при энергии фотона меньше ширины запрещённой зоны позволяет зарегистрировать вклад в фотоэмиссию группы фотоэлектронов, эмитированных из ПС. В разделе 3.2 установлена возможность использования обнаруженной группы для измерения работы выхода фотокатода с ОЭС. Для этой цели были проанализированы механизмы формирования спектра квантовой эффективности вблизи порога фотоэффекта. В разделе 3.3 показана возможность изучения эффекта Шоттки по зависимости спектра квантовой эффективности от внешнего электрического поля.

Четвёртая глава посвящена исследованию фотоэмиссии электронов из p-GaN(Cs,O) в вакуум. В разделе 4.1 приведены данные исследования группы фотоэлектронов, эмитированных из состояний запрещённой зоны.

Установлено, что помимо ПС существенный вклад в данную группу вносят фотоэлектроны, эмитированные из состояний, индуцированных дефектами кристаллической структуры p-GaN. В разделе 4.2 приведены данные исследования группы фотоэлектронов, эмитированных из состояний валентной зоны p-GaN. С помощью анализа энергетических распределений электронов данной группы уточнено значение эффективной массы дырки GaN и измерена величина ОЭС. В разделе 4.3 на основе полученных в разделах 4.1 и 4.2 результатов определены параметры энергетической диаграммы границы раздела p-GaN(Cs,O)-вакуум.

В заключении перечислены основные результаты и выводы диссертации, а также указывается вклад автора в выполненную работу.

### **Научная новизна работы**

Все основные результаты диссертационной работы получены впервые и поэтому являются новыми.

### **Научная и практическая ценность работы**

В работе получена новая научная информация о закономерностях фотоэмиссии электронов из поверхностных и объёмных состояний  $p^+$ -GaAs(Cs,O) и p-GaN(Cs,O), уточнён ряд физических характеристик p-GaN(Cs,O), предложена новая фотоэмиссионная методика измерения работы выхода эмиттера с отрицательным электронным средством в зависимости от электрического поля. Полученные результаты полезны для совершенствования технологии изготовления эмиттеров с отрицательным электронным средством.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов основана на использовании апробированных экспериментальных методик, согласии части результатов с теорией и подтверждается их обсуждением на научных конференциях.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались на международном симпозиуме по спинполяризованным источникам и мишеням (Новосибирск, 2003), совещании по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники (Новосибирск, 2003), 6-ой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто - и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2004), международном симпозиуме по источникам поляризованных электронов и поляриметрам (Mainz, Germany, 2004), российско-японском семинаре по полупроводниковым поверхностям (Владивосток, 2006), 8-ой российской конференции по физике полупроводников (Екатеринбург, 2007), а также на семинарах и конкурсах научных работ института физики полупроводников СО РАН. По результатам диссертации опубликовано 8 работ [8,9,10,11,12,13,14,15].

### **Объём диссертации**

Диссертация содержит 127 машинописных страниц и включает 30 рисунков, 1 таблицу и список литературы из 117 наименований.

## **Глава 1. Фотоэмиссия электронов из полупроводников с отрицательным электронным средством: обзор литературы**

История исследований фотоэмиссии электронов из полупроводников с ОЭС берёт своё начало в 60-х годах прошлого века. В 1965 году была продемонстрирована возможность достижения состояния нулевого эффективного электронного средства поверхности  $p^+$ -GaAs при нанесении на неё цезиевого покрытия толщиной около монослоя [16]. Последующие эксперименты [17] показали, что нанесение цезия с небольшой добавкой кислорода на цезированную поверхность  $p^+$ -GaAs позволяет дополнительно снизить электронное средство полупроводника и существенно увеличить квантовую эффективность фотоэмиссии. Полупроводник  $p^+$ -GaAs оказался наиболее подходящим материалом для создания фотоэмиттеров с ОЭС, чувствительных к излучению видимого диапазона [1,18]. Одновременно было достигнуто понимание того, что использование сильно легированного полупроводника  $p$ -типа обеспечивает наиболее благоприятный для выхода в вакуум фотоэлектронов профиль потенциальной энергии на границе раздела, а также минимальную величину темнового тока. Возможность создания эпитаксиальных слоёв  $p$ -GaN вюрцитной кристаллической модификации, обусловленная технологическим прорывом в 90-х годах [19,20,21], побудила надежду на использование  $p$ -GaN(Cs,O) в качестве материала для создания фотоэмиттеров с ОЭС, чувствительных к излучению УФ диапазона [5,6,7] и обладающих уникальными характеристиками. В данной главе проведён обзор литературы по двум направлениям: изучению фотоэмиссии электронов из GaAs(Cs,O) (раздел 1.1) и изучению фотоэмиссии электронов из GaN(Cs,O) (раздел 1.2).

### **1.1. Фотоэмиссия электронов из GaAs(Cs,O)**

В рамках существующей модели [1] процесс фотоэмиссии электронов из полупроводника в вакуум рассматривается как последовательность трёх этапов: поглощение фотона полупроводником с возбуждением электрона из

занятого состояния в пустое, транспорт фотоэлектрона к поверхности, прохождение фотоэлектрона через поверхностную область полупроводника и выход в вакуум. Ионизирующиеся при фотоэмиссии электроны состояния различаются по своей физической природе, что обуславливает наличие нескольких групп фотоэлектронов, обладающих различными свойствами. В фотоэмиссии электронов из GaAs(Cs,O) можно выделить вклады двух типов состояний: объёмных состояний валентной зоны и поверхностных состояний границы раздела GaAs(Cs,O)-вакуум. Процесс фотоэмиссии электронов на примере  $p^+$ -GaAs(Cs,O) проиллюстрирован на рис. 1.1.1, где фотоэмиссионные переходы электрона из валентной зоны и из ПС обозначены цифрами 1 и 2 соответственно.

#### 1.1.1. Фотоэмиссия электронов из объёмных состояний валентной зоны GaAs(Cs,O)

Вклад объёмных состояний валентной зоны является доминирующим при энергии фотона  $\hbar\omega$  больше ширины запрещённой зоны  $\mathcal{E}_g$  и наиболее изученным. Поскольку в данной диссертации при исследовании фотоэмиссии электронов из  $p^+$ -GaAs(Cs,O) данному вкладу уделено незначительное внимание (глава 3), то обзор литературы по этой теме будет проведён кратко, ограничившись рассмотрением лишь некоторых работ. На первом этапе фотоэмиссии при  $\hbar\omega \geq \mathcal{E}_g$  начальный ансамбль фотоэлектронов формируется переходами из подзон лёгких и тяжёлых дырок GaAs. Глубина генерации фотоэлектронов в полупроводнике определяется коэффициентом оптического поглощения и составляет при  $\hbar\omega \cong \mathcal{E}_g$  около 1 мкм [1]. На втором этапе фотоэлектроны диффундируют к поверхности, при этом подавляющее большинство фотоэлектронов термализуется, приобретая энергию вблизи дна зоны проводимости. Как показывают расчёты [22] и экспериментальные данные, полученные методом горячей фотолуминисценции [3], при

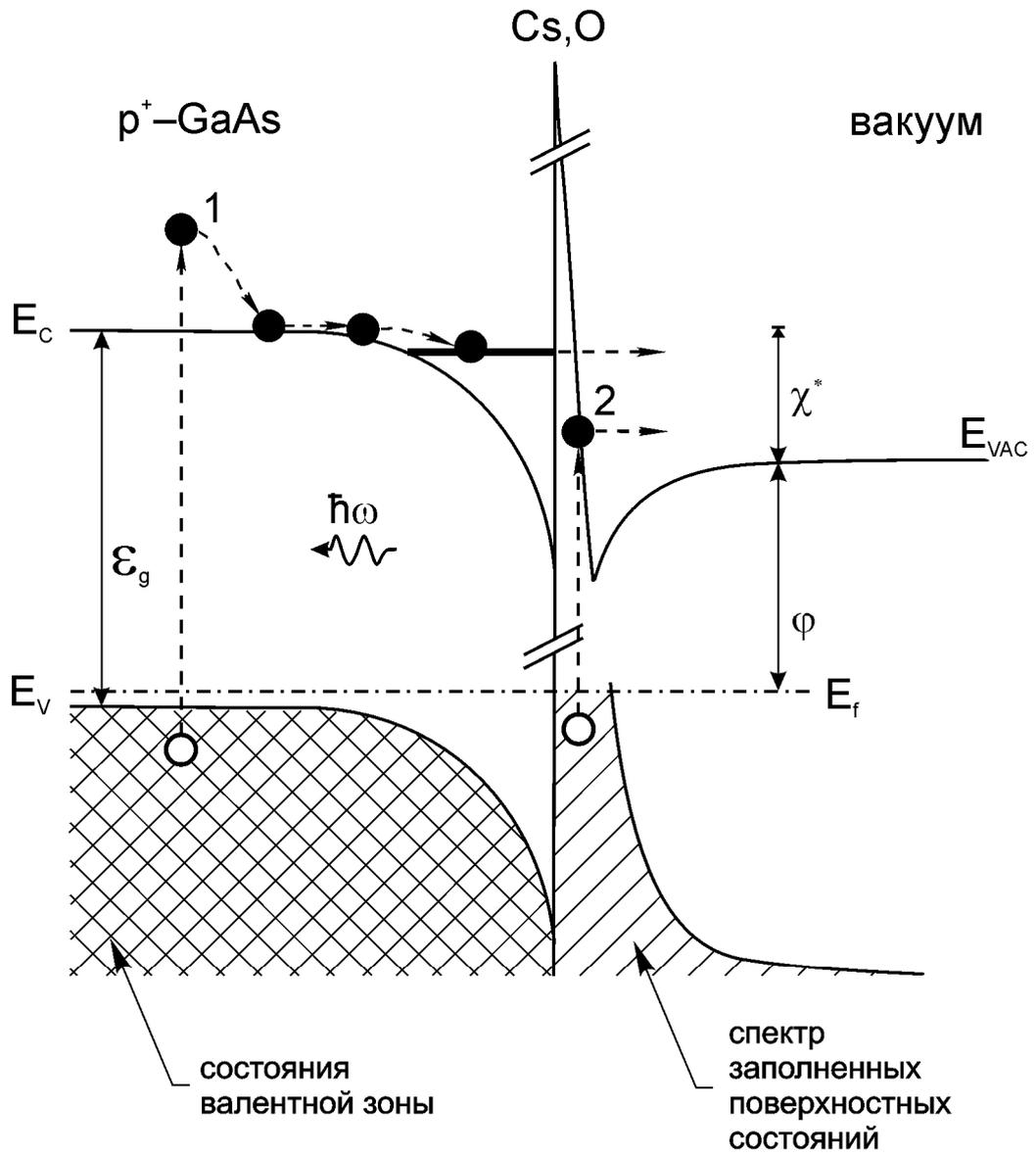


Рис. 1.1.1. Фотоэмиссия электронов из  $p^+$ -GaAs(Cs,O) в вакуум.

Цифрами обозначены фотоэмиссионные переходы: 1 – из состояний валентной зоны, 2 – из ПС.

концентрации дырок  $p > 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  доминирующим механизмом термализации в GaAs является столкновение электрона с дырками. При этом происходит конверсия тяжёлых дырок в лёгкие. На третьем этапе может происходить захват электронов на зоны размерного квантования в поверхностной области пространственного заряда (ОПЗ)  $p^+$ -GaAs, сформированной ионизованными мелкими акцепторами. Как показало изучение энергетических распределений фотоэлектронов [23], главным механизмом выхода электронов в вакуум является туннелирование с верхней зоны размерного квантования через барьер, образованный (Cs,O)-слоем, и область потенциала сил зеркального изображения. Среди механизмов энергетических потерь электронов при выходе в вакуум существенным является взаимодействие с оптическими фононами [23]. Дополнительное изучение угловых распределения фотоэлектронов [24] позволило установить, что небольшая часть электронов (несколько процентов) эмитируется с зоны размерного квантования упруго с сохранением тангенциальной компоненты импульса, а основная часть электронов испытывает диффузное рассеяние.

#### 1.1.2. Фотоэмиссия электронов из поверхностных состояний границы раздела GaAs(Cs,O)-вакуум

Поверхностные состояния границы раздела GaAs(Cs,O)-вакуум происходят из состояний чистой поверхности полупроводника, состояний адсорбированного (Cs,O)-слоя и состояний, индуцированных взаимодействием адсорбата и полупроводника. Как показывают обзоры моделей взаимодействия адсорбата и полупроводника [25,26,27,28,29,30], ПС могут быть обусловлены возникающими при адсорбции структурными дефектами, химическим взаимодействием, туннелированием делокализованных состояний адсорбированного слоя в глубь полупроводника, а также потенциалом сил зеркального изображения. Свойства ПС границы раздела «полупроводник с ОЭС»-вакуум зависят от

типа ориентации поверхности, а также от типа основных носителей в полупроводнике.

Фотоэмиссии электронов из ПС GaAs(Cs,O) посвящены многие экспериментальные работы. Однако во всех них фотоэмиссия электронов из ПС в вакуум используется лишь как метод исследования поверхности, а работ, в которых проводится экспериментальное изучение физических процессов, сопровождающих фотоэмиссию электронов из ПС, на сегодняшний день не существует. Задачей основной части работ является изучение свойств активирующего покрытия на поверхности GaAs с помощью анализа спектра заполненных ПС, измеряемого фотоэмиссионными методами. Поскольку в диссертации данные вопросы не затрагиваются, то результаты экспериментальных работ будут рассмотрены лишь с точки зрения возможности измерения фотоэмиссии электронов из ПС с различными энергиями. Большая часть работ выполнена на GaAs с ориентацией поверхности (110) из-за относительной простоты её приготовления. Однако поверхность с ориентацией (001) является более важной для практических применений из-за большей величины квантовой эффективности, получаемой при активировании [17]. Далее будут рассмотрены работы, выполненные на поверхностях GaAs обеих ориентаций.

Основными методами экспериментального исследования фотоэмиссии электронов из ПС являются фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) [26,30] и спектроскопия квантовой эффективности фотоэмиссии (СКЭФ) [31]. В данных методах используется тот факт, что энергия фотоэмитированных под действием монохроматического света баллистических электронов аддитивно связана с энергией начальных состояний в полупроводнике (баллистическими называются электроны, не испытавшие рассеяния за весь процесс фотоэмиссии). В силу этого измеряемые спектральные

характеристики тока фотоэлектронов несут информацию об энергетическом спектре заполненных ПС.

В ФЭС производится измерение энергетического распределения (ЭР) электронов, эмитированных в вакуум под действием света. В поверхностно-чувствительной ФЭС используется ультрафиолетовое или рентгеновское излучение с фиксированной энергией фотонов диапазона 10-2000 эВ. Чувствительность метода к ПС обеспечивается малой глубиной выхода фотоэлектронов, определяемой средней длиной свободного пробега. При энергиях фотонов диапазона 10-2000 эВ доминирующим механизмом потери энергии фотоэлектронов является рассеяние на плазмонах валентной зоны и определяемая им длина свободного пробега электронов в твёрдых телах составляет около 1 нм, т.е. 2-3 атомных слоя. В отсутствие выхода в вакуум электронов, рассеянных по энергии, ЭР эмитированных фотоэлектронов отражает энергетический спектр заполненных состояний. В реальном же случае в ЭР присутствует также фон, сформированный рассеянными электронами. Из-за большей плотности объёмных состояний валентной зоны по сравнению с ПС, их вклад в ЭР бывает значителен, что затрудняет выделение вклада фотоэмиссии электронов из ПС. Поэтому изучение вклада фотоэмиссии электронов из ПС в системе полупроводник-адсорбат обычно проводят путём сравнительного анализа ЭР фотоэлектронов, измеренных на разных стадиях адсорбции атомов на поверхность полупроводника.

В методе СКЭФ используются фотоны с меньшей энергией и производится измерение не энергетического распределения фотоэлектронов, а спектра квантовой эффективности  $QE(\hbar\omega)$ : отношения количества эмитированных фотоэлектронов к количеству поглощённых фотонов в зависимости от энергии фотонов  $\hbar\omega$ . Метод основан на возможности выбора спектрального диапазона оптического излучения ниже порога фотоэмиссии из валентной зоны, в котором вклад фотоэлектронов, эмитированных из состояний валентной зоны, подавлен, а фотоэмиссия из ПС остаётся энергетически возможной. Как следует из энергетической диаграммы,

изображённой на рис. 1.1.1, фотоэмиссия электронов из ПС возможна при  $\hbar\omega \geq \phi$ , где  $\phi$  – работа выхода поверхности. В это же время фотоэмиссия электронов из состояний валентной зоны доминирует лишь при  $\hbar\omega \geq \mathcal{E}_g$ , и, следовательно, в диапазоне  $\phi \leq \hbar\omega < \mathcal{E}_g$  фотоэмиссия определяется фотовозбуждением ПС, находящихся по энергии в запрещённой зоне. В случае полупроводника с положительным сродством вклад в фотоэмиссию электронов из ПС запрещённой зоны будет преобладать в более широком диапазоне  $\phi \leq \hbar\omega < \mathcal{E}_v^0$ , где  $\mathcal{E}_v^0$  – порог фотоэмиссии электронов из валентной зоны, равный энергетическому расстоянию между  $E_{vac}$  и потолком валентной зоны  $E_v$ . Квантовая эффективность в указанных спектральных диапазонах будет тем больше, чем больше плотность заполненных ПС. При увеличении  $\hbar\omega$  на  $d\hbar\omega$  квантовая эффективность возрастает на величину  $QE(\hbar\omega + d\hbar\omega) - QE(\hbar\omega)$ , за счёт фотоэлектронов, возбуждённых из ПС, расположенных глубже по энергии. Таким образом, производная квантовой эффективности  $dQE(\hbar\omega)/d\hbar\omega$  совпадает с энергетическим спектром заполненных ПС в предположении, что вероятность выхода фотоэлектронов и матричный элемент не зависят от энергии фотоэлектронов.

Применение метода ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) к изучению фотоэмиссии из ПС GaAs с нанесенным цезием и кислородом позволило получить следующие результаты.

В работе [32] наблюдались фотоэмиссионные вклады ПС валентной зоны, обусловленные адсорбцией цезия и кислорода на поверхность p-GaAs с ориентацией (001). Измеренные ЭР фотоэлектронов представлены на рис. 1.1.2. Как видно на рисунке, адсорбция цезия приводит к появлению дублета, расположенного примерно на 12 эВ ниже уровня Ферми  $E_f$ . Как указывают авторы, данный дублет связан с эмиссией электронов из основной 5p-электронной оболочки атомов цезия. Кроме того, адсорбция цезия приводит к изменению формы спектра в диапазоне энергий 0÷9 эВ. Форма

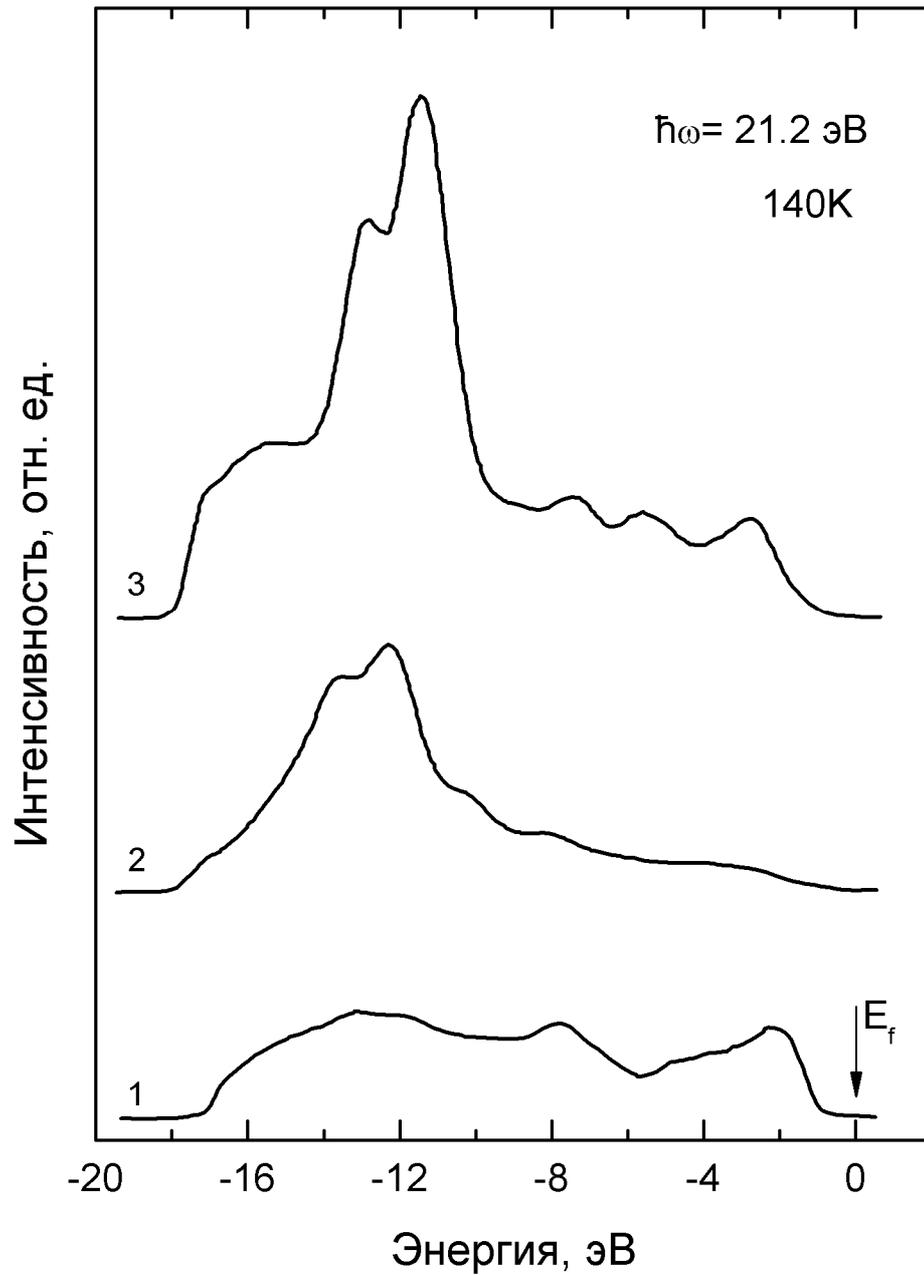


Рис. 1.1.2. Спектры УФЭС p-GaAs, измеренные в работе [32], при нанесении цезия и кислорода:

1 – чистая поверхность; 2 – нанесение 1 ML цезия на чистую поверхность; 3 – поверхность с цезиевым покрытием толщиной 1ML после экспозиции дозой кислорода 0.8 L.

ЭР цезированной поверхности более гладкая, что свидетельствует о модификации спектра ПС. Уменьшение амплитуды ЭР фотоэлектронов в данном диапазоне свидетельствует о снижении плотности ПС. Адсорбция кислорода на цезированную поверхность приводит появлению трёх пиков в данном диапазоне – трёх новых ПС. Авторы работы связывают данные пики с образованием химических связей кислорода с атомами полупроводника и адсорбированного цезия. Сходные тенденции в спектрах УФЭС наблюдаются также при адсорбции цезия и кислорода на поверхность GaAs с ориентацией (110) n-типа [33,34,35,36] и p-типа [35,36,37].

Спектр ПС запрещённой зоны n-GaAs с ориентацией поверхности (110) при нанесении цезия изучен методом УФЭС в работах [38,39]. Эволюция ЭР при разных толщинах цезиевого покрытия, измеренная в работе [39], представлена на рис. 1.1.3. Как видно на рисунке, положение высокоэнергетической границы спектра зависит от толщины цезиевого покрытия и достигает  $E_f$  при толщине 2 ML. Как было дополнительно установлено в этой же работе,  $E_f$  на поверхности лежит в верхней половине запрещённой зоны при всех толщинах цезиевого слоя. Таким образом, эволюция ЭР свидетельствует о проявлении фотоэмиссионного вклада заполненных ПС в запрещённой зоне полупроводника. Авторы связывают наблюдаемое поведение спектров с постепенным формированием металлического спектра состояний на поверхности GaAs при адсорбции цезия. К аналогичным выводам пришли другие исследователи [40,41], измерив те же экспериментальные зависимости. Также вклады в фотоэмиссию ПС запрещённой зоны n-GaAs(Cs) и p-GaAs(Cs) с ориентацией поверхности (110) наблюдались в ЭР фотоэлектронов в работе [42]. В литературе нет сведений о наблюдении методом ФЭС фотоэмиссионных вкладов ПС запрещённой зоны GaAs(Cs) на поверхности с ориентацией (001). Тем не менее, фотоэмиссионные переходы из таких ПС наблюдались в работе [43] методом пороговой фотоэмиссионной спектроскопии на

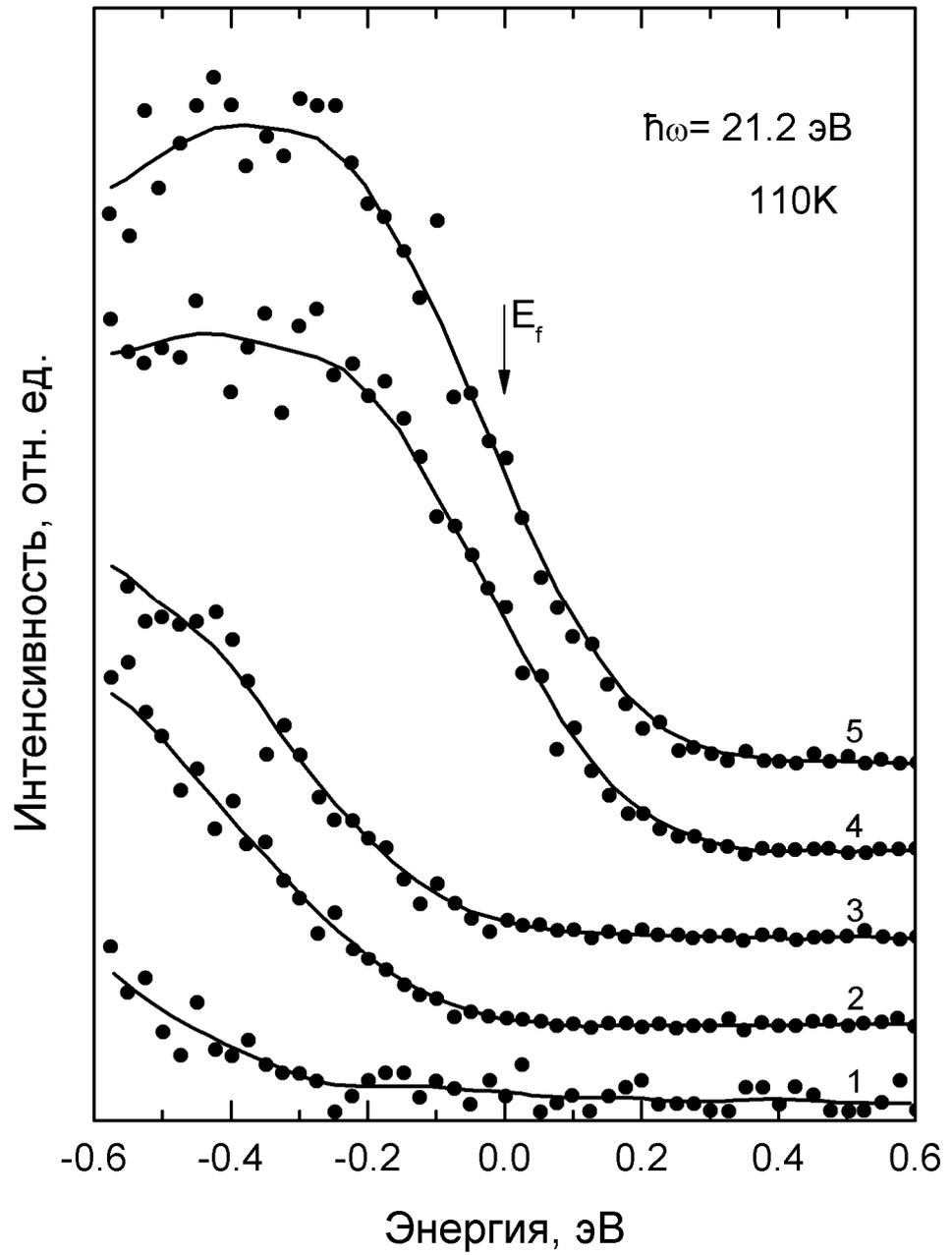


Рис. 1.1.3. Спектры УФЭС n-GaAs, измеренные в работе [39], при нанесении слоя цезия разной толщины на чистую поверхность:  
 1 – 0.5 ML; 2 – 1.0 ML; 3 – 1.5 ML; 4 – 2.0 ML; 5 – 2.5 ML.

полупроводнике n-типа и в работе [44] методом спектроскопии поверхностной фотоэдс на полупроводниках n- и p-типа.

Автору диссертации не удалось обнаружить работы, в которых наблюдается фотоэмиссия электронов из ПС запрещённой зоны границы раздела GaAs(Cs,O)-вакуум методом ФЭС. Возможной причиной такой ситуации может быть недостаточная чувствительность метода для детектирования данного вклада, малость которого обусловлена малой плотностью ПС. Как показывают данные, полученные методом спектроскопии характеристических потерь [45], плотность ПС в запрещённой зоне существенно уменьшается при нанесении кислорода на цезированную поверхность GaAs. Сопутствующее уменьшение поверхностного изгиба зон, наблюдаемое в работах [33,46], также подтверждает эти данные.

Применение метода СКЭФ для обнаружения вклада ПС запрещённой зоны GaAs(Cs,O) оказалось более плодотворным. В работах раннего времени фотоэмиссия электронов из ПС запрещённой зоны n-GaAs(Cs,O) наблюдалась в спектрах  $QE(\hbar\omega)$ , измеренных при комнатной температуре на поверхностях с различной ориентацией [47]. Однако выделение фотоэмиссионного вклада ПС запрещённой зоны p-GaAs(Cs,O) оказалось затруднительным. Это демонстрируют спектры  $QE(\hbar\omega)$  p-GaAs(Cs,O), активированного до состояния ОЭС, которые были измерены при комнатной температуре на поверхностях с различной ориентацией в ряде работ [1,17,47]. Данные работы обнаруживают сходные результаты, среди них спектр  $QE(\hbar\omega)$  измерен в наибольшем динамическом диапазоне в [1]. Он приведён на рис. 1.1.4. Как видно на рисунке, часть спектра при  $\hbar\omega < \epsilon_g = 1.4$  эВ во всём диапазоне значений QE хорошо описывается экспоненциальной формой. Такая форма спектра  $QE(\hbar\omega)$  обусловлена экспоненциальным изменением коэффициента оптического поглощения в объёме полупроводника [1]. Таким

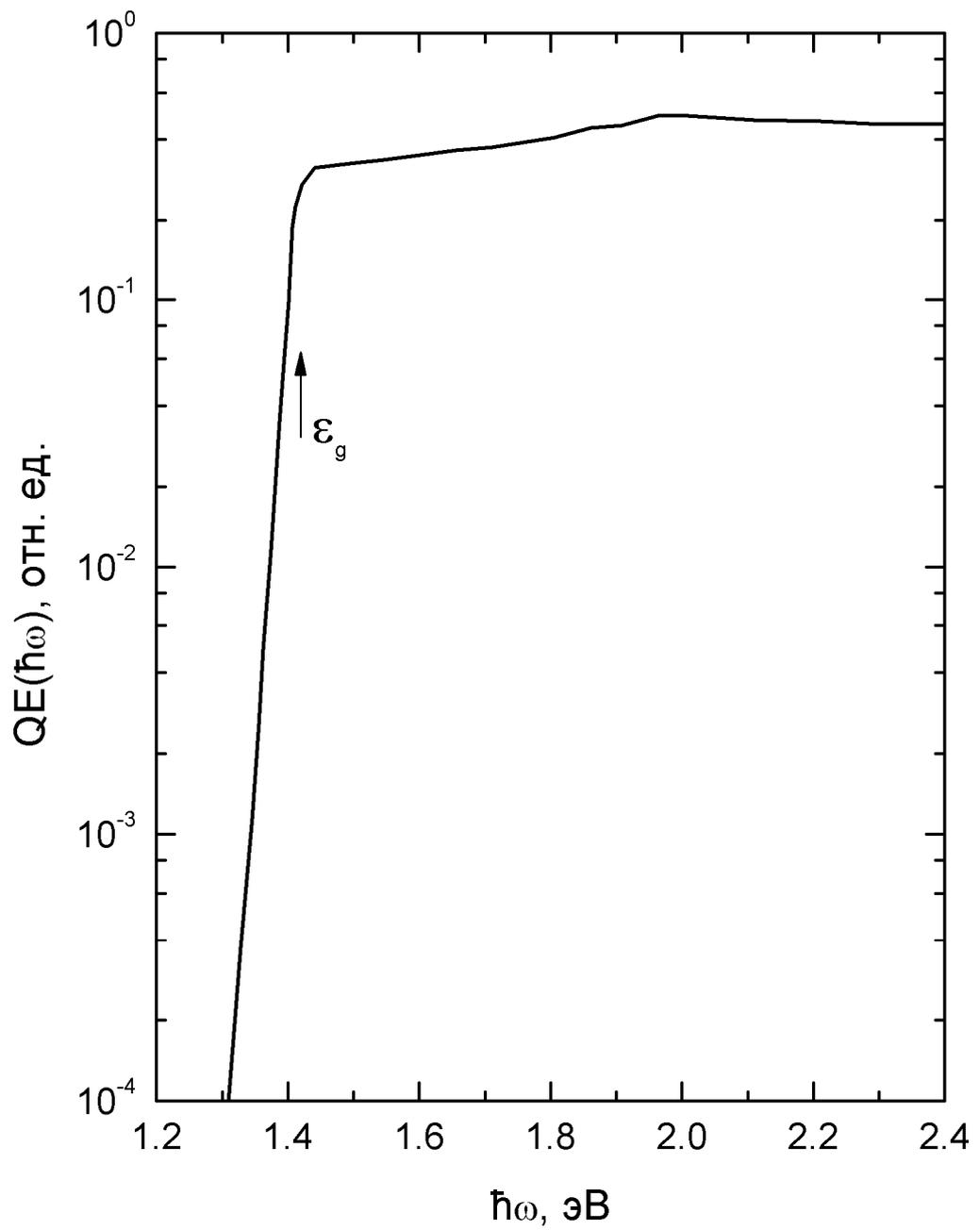


Рис. 1.1.4. Спектр квантовой эффективности p-GaAs(Cs,O) с эффективным отрицательным электронным средством, измеренный в работе [1].

образом, фотоэмиссионный вклад ПС в спектрах  $QE(\hbar\omega)$ , измеренных в данных работах, не проявляется.

Начало изучению фотоэмиссии электронов ПС запрещённой зоны  $p$ -GaAs(Cs,O) было положено в более поздней работе [48]. В ней фотоэмиссионный вклад ПС удалось зарегистрировать благодаря измерению спектра производной квантовой эффективности фотоэмиссии в широком динамическом диапазоне. Измеренные при комнатной температуре спектры  $dQE(\hbar\omega)/d\hbar\omega$  GaAs(Cs,O)  $p$ - и  $n$ -типа с ориентацией поверхности (001) представлены на рис. 1.1.5. В случае  $n$ -GaAs(Cs,O) поверхность обладает положительным эффективным сродством. Как видно на рисунке, спектр  $dQE(\hbar\omega)/d\hbar\omega$  имеет излом при  $\hbar\omega = \mathcal{E}_v^0 = 2.0$  эВ. Авторы работы связывают такое поведение спектра с доминированием в области  $\hbar\omega < 2.0$  эВ фотоэмиссионного вклада ПС запрещённой зоны. При  $p = 10^{16} \text{ см}^{-3}$  поверхность также обладает положительным эффективным сродством, но  $\mathcal{E}_v^0$  меньше, чем для  $n$ -GaAs, и вклад электронов из ПС в фотоэмиссию выражен слабее. При активировании цезием и кислородом GaAs с концентрацией дырок  $p = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  достигнуто состояние ОЭС. В этом случае порог фотоэмиссии электронов из валентной зоны переходов определяется  $\mathcal{E}_g = 1.4$  эВ, что сужает спектральный диапазон наблюдения фотоэмиссии электронов из ПС до  $1.2 \div 1.4$  эВ. Авторы работы [48] отмечают сильное спектральное перекрытие фотоэмиссионных вкладов ПС и состояний валентной зоны в данном диапазоне, что делает выделение вклада ПС затруднительным. В спектре  $dQE(\hbar\omega)/d\hbar\omega$  для  $p = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  наблюдается одна особенность при  $\hbar\omega = 1.2$  эВ, которую авторы связывают с эмиссией электронов из поверхностного состояния с энергией вблизи  $E_f$ . Однако в работе не приводятся экспериментальные подтверждения тому, что фотоэмиссионный вклад ПС доминирует в данной спектральной области. Детального изучения вопроса о типах фотоэмиссионных переходов также не проведено.

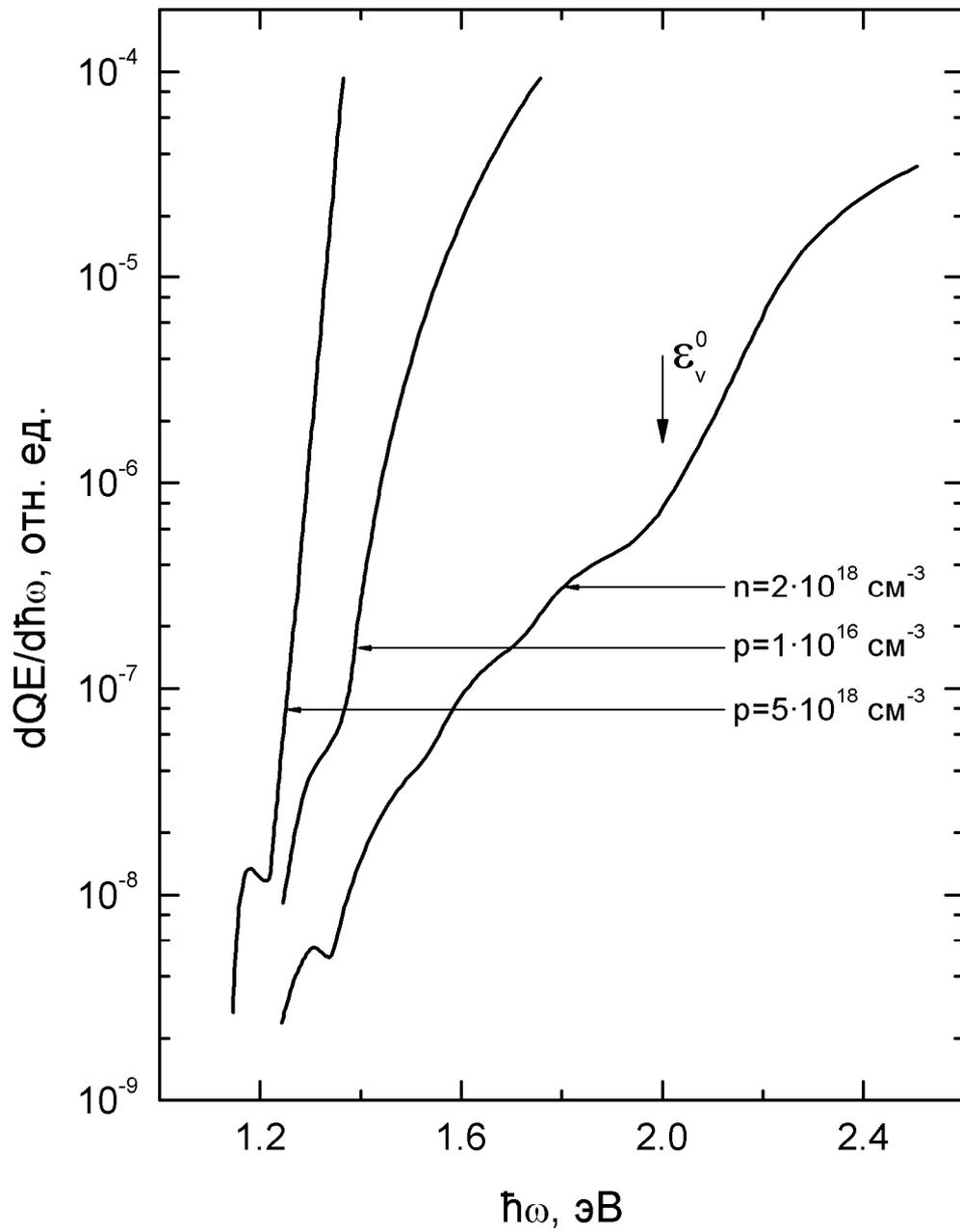


Рис. 1.1.5. Спектры производной квантовой эффективности GaAs(Cs,O), измеренные в работе [48] в зависимости от концентрации основных носителей.

Таким образом, обзор работ показывает значительность вкладов в фотоэмиссию электронов из GaAs(Cs,O) многих типов ПС. Тем не менее, возможность изучения фотоэмиссии электронов из ПС запрещённой зоны p-GaAs(Cs,O) с ОЭС остаётся не до конца ясной.

### 1.1.3. Измерение работы выхода GaAs(Cs,O) методом спектроскопии квантовой эффективности фотоэмиссии

Работа выхода фотоэмиттера является важным энергетическим параметром. От неё зависят такие характеристики фотоэмиттера как квантовая эффективность и темновой ток. В связи с этим точное измерение работы выхода GaAs(Cs,O) представляет особый интерес, так как оно может быть использовано для анализа факторов, обуславливающих значения важнейших характеристик GaAs(Cs,O)-фотокаатода.

Важным методом измерения работы выхода твёрдых тел является СКЭФ. В нём работа выхода определяется по положению порога внешнего фотоэффекта в спектре  $QE(\hbar\omega)$  фотоэмиссии электронов из ПС. Для определения положения порога внешнего фотоэффекта используют следующие соображения.

Феноменологическая теория, изложенная в работе [49], предсказывает степенную зависимость квантовой эффективности фотоэмиссии электронов из ПС чистой поверхности полупроводника вблизи работы выхода:

$$QE(\hbar\omega) = A_N \cdot (\hbar\omega - \phi)^\beta \quad (1),$$

где  $A_N$  – константа, а параметр  $\beta$  принимает значение в диапазоне от 1 до 5/2 в зависимости от механизма выхода фотоэлектронов в вакуум. Одно из приближений, которое заложено в теории, заключается в представлении спектра заполненных состояний в полупроводнике прямоугольной функцией, при этом температурное уширение спектра не рассматривается. Эксперименты показывают [50], что даже в случае чистой поверхности полупроводника форма спектра  $QE(\hbar\omega)$  оказывается более сложной, чем

предсказывает теория, что связывают с наличием нескольких механизмов выхода электронов и перемешиванием их фотоэмиссионных вкладов близи порога внешнего фотоэффекта.

Ввиду трудности экспериментального изучения механизмов, формирующих фотоэмиссию электронов вблизи порога внешнего фотоэффекта, исследователи при измерении работы выхода различных полупроводниковых систем обычно используют следующий приём [51]. Спектр  $QE(\hbar\omega)$  аппроксимируется модельной функцией, определяемой выражением (1), в которой одновременно три параметра являются подгоночными:  $A_N$ ,  $\varphi$  и  $\beta$ . При этом полученному в результате подгонки значению параметра  $\beta$  не придают физического смысла.

Измерения работы выхода  $GaAs(Cs,O)$  методом СКЭФ проводились в работах [47,52]. Спектры  $QE(\hbar\omega)$  вблизи порога внешнего фотоэффекта, полученные в работе [52] при исследовании активированной цезием поверхности  $GaAs$ , представлены на рис. 1.1.6. Как видно на рисунке, спектры  $QE(\hbar\omega)$   $n-GaAs(Cs)$  хорошо аппроксимируются степенной функцией с параметром  $\beta=5/2$ . Как отмечают авторы, в случае  $p-GaAs(Cs)$  происходит маскирование фотоэмиссионного вклада ПС вкладом состояний валентной зоны и поэтому затруднительно измерение работы выхода методом СКЭФ. В работе [47] было проведено измерение методом СКЭФ работы выхода  $n-GaAs(Cs,O)$ . Получено, что наилучшее согласие спектров  $QE(\hbar\omega)$  достигается со степенной функцией с параметром  $\beta=2$ . Работ, в которых проведено измерение фотоэмиссионным методом работы выхода  $p-GaAs(Cs,O)$  с ОЭС, в литературе нет.

В рассмотренных выше работах предполагается, что высокоэнергетическая граница спектра заполненных ПС совпадает с  $E_f$ , однако экспериментальных подтверждений этому факту не приводится.

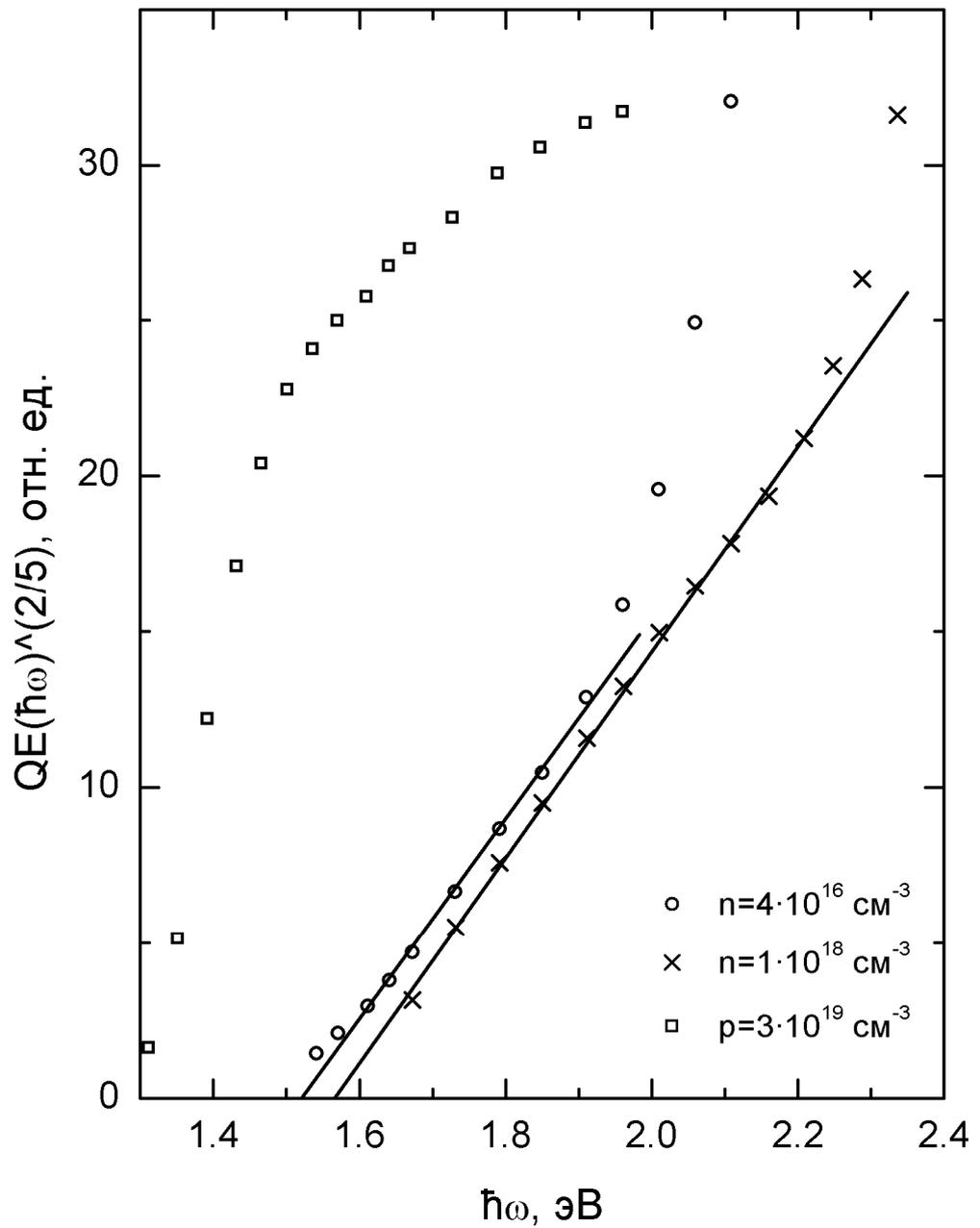


Рис. 1.1.6. Спектры квантовой эффективности GaAs(Cs,O), измеренные в работе [52] в зависимости от концентрации основных носителей. Сплошные линии – аппроксимации спектров степенной функцией с параметром  $\beta = 5/2$ .

Также остаётся неясным, какие механизмы формируют спектр QE( $\hbar\omega$ ) вблизи порога внешнего фотоэффекта. Неясно, в частности, какую роль в формировании спектра QE( $\hbar\omega$ ) играет температура. Повышение температуры может влиять на резкость высокоэнергетической границы спектра заполненных ПС, и, следовательно, может уширять форму спектра QE( $\hbar\omega$ ) вблизи порога внешнего фотоэффекта. Поэтому температура может сильно влиять на возможности измерения работы выхода GaAs(Cs,O) методом СКЭФ.

Таким образом, обзор работ показывает, что вопрос о возможности измерения работы выхода p-GaAs(Cs,O) с ОЭС остаётся открытым. Для ответа на него необходимо провести детальное изучение фотоэмиссии электронов из ПС границы раздела p-GaAs(Cs,O)-вакуум.

## **1.2. Фотоэмиссия электронов из GaN(Cs,O)**

В фотоэмиссии электронов из GaN(Cs,O) в вакуум можно выделить вклады, обусловленные фотозбуждением заполненных состояний разной физической природы. Данные вклады проявляются в двух разных участках оптического спектра. При  $\hbar\omega > \epsilon_g$  доминируют электроны, эмитированные из объёмных состояний валентной зоны. При  $\hbar\omega < \epsilon_g$  фотоэмиссия электронов может быть обусловлена возбуждением поверхностных состояний или объёмных локализованных состояний запрещённой зоны GaN(Cs,O). Фотоэмиссионные переходы из данных вкладов схематично показаны на рис.1.2.1.

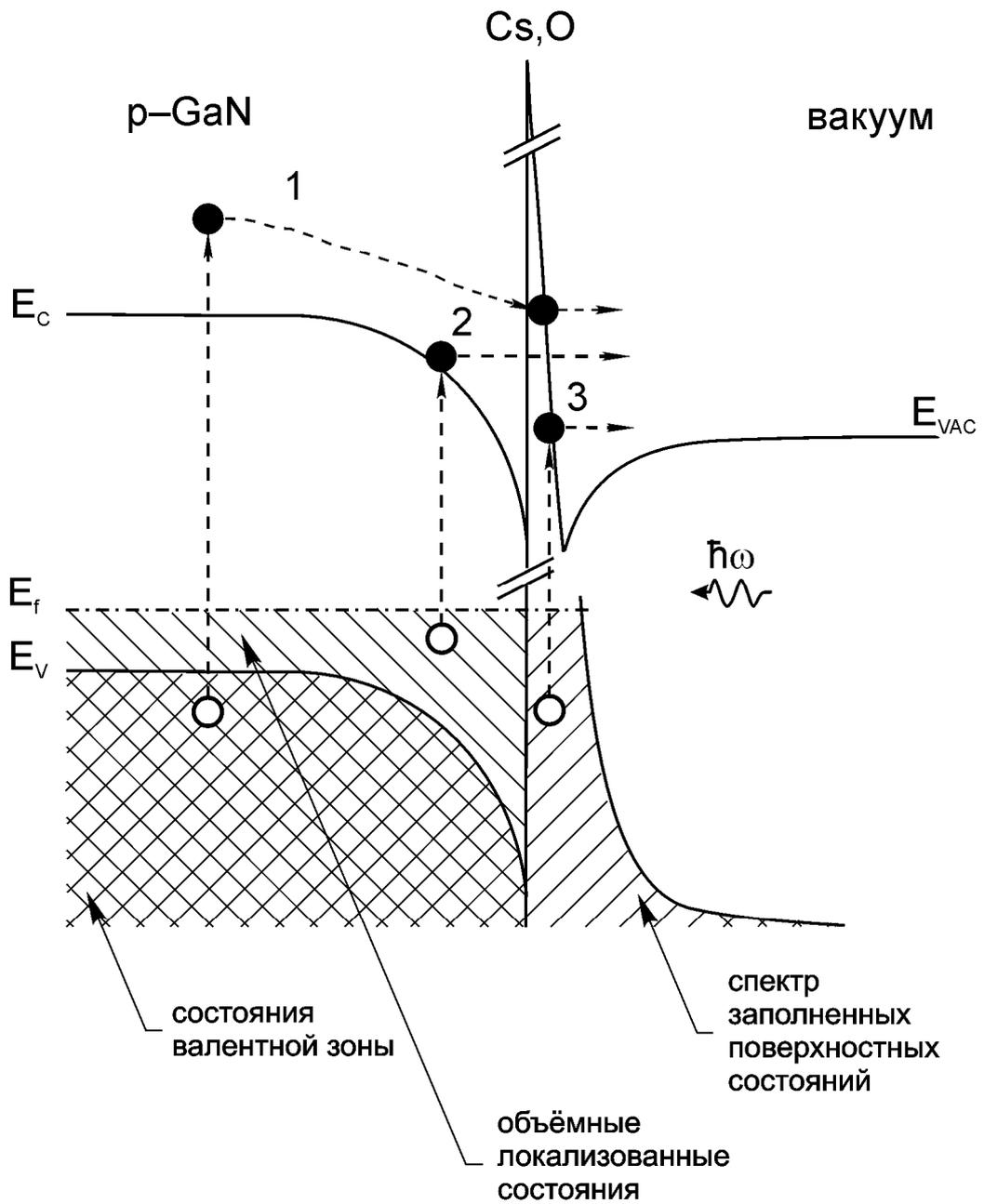


Рис. 1.2.1. Фотоэмиссия электронов из p-GaN(Cs,O) в вакуум. Цифрами обозначены фотоэмиссионные переходы: 1 – из объёмных состояний валентной зоны, 2 – из объёмных локализованных состояний запрещённой зоны, 2 – из ПС.

### 1.2.1. Фотоэмиссия электронов из объёмных состояний валентной зоны GaAs(Cs,O)

На этапе фотовозбуждения электронов из объёмных состояний валентной зоны определяющую роль играет зонная структура полупроводника. На рис. 1.2.2 приведена зонная структура GaN вюрцитной кристаллической модификации при комнатной температуре, построенная по данным, взятым из обзора в [21]. Как видно на рисунке, GaN является прямозонным полупроводником с  $\mathcal{E}_g = 3.44$  эВ. Поглощение фотонов с энергией  $\hbar\omega \geq \mathcal{E}_g$  вызывает рождение электронов в  $\Gamma$ -долине зоны проводимости. Начальные энергии электронов  $\mathcal{E}_{\text{bal}}$  связаны со структурой валентной зоны и с энергией фотона в приближении эффективной массы соотношением [53]

$$\mathcal{E}_{\text{bal}} - E_c = \frac{\hbar\omega - E_\Delta}{1 + m_e / m_h} \quad (2),$$

где  $E_\Delta$  – энергетическое расстояние между дном зоны проводимости и потолком подзоны дырок,  $m_e$  и  $m_h$  – эффективные массы электрона и дырки соответственно. Валентная зона GaN образована тремя расщеплёнными подзонами А, В и С. Расщепление валентной зоны вызвано, во-первых, наличием внутреннего поля спонтанной (встроенной) поляризации в направлении (0001), обусловленного одноосной симметрией кристаллической решётки, а во-вторых, спин-орбитальным взаимодействием. Величина расщепления двух верхних подзон А и В составляет по разным данным 5-12 мэВ, тогда как между подзонами А и С оно составляет 30-40 мэВ и быстро возрастает с увеличением волнового вектора [21]. На сегодняшний день нет точных данных об эффективных массах дырок в GaN. Как следует из обзоров [21,54] большого числа экспериментов, посвящённых измерению эффективных масс дырок в GaN, разброс значений  $m_h$  весьма

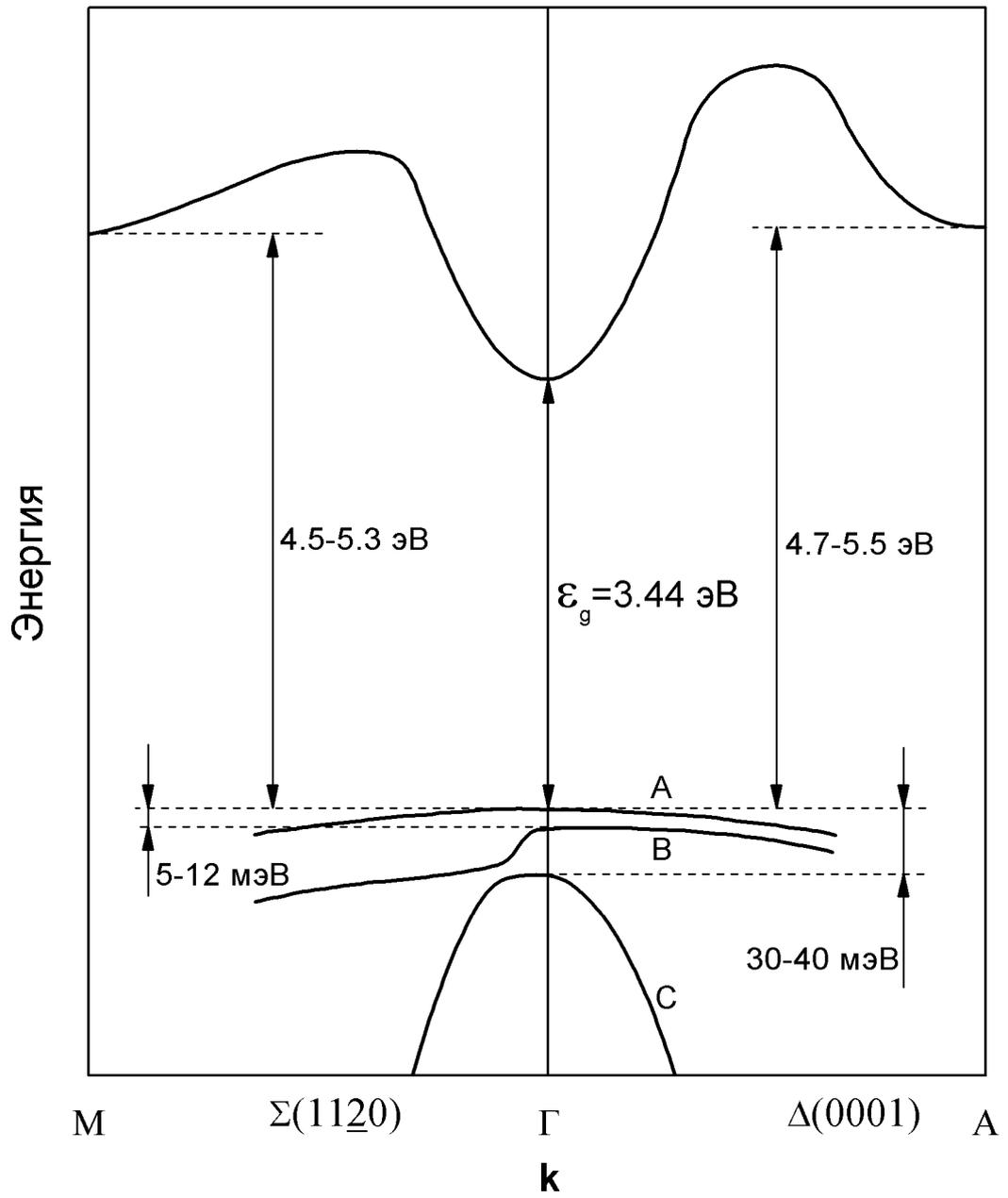


Рис. 1.2.2. Зонная структура GaN.

велик: от  $0.3 \cdot m_0$  [55] до  $2.2 \cdot m_0$  [56], где  $m_0$  – масса электрона в вакууме. Возможной причиной таких различий является наличие структурных дефектов в исследуемых эпитаксиальных слоях GaN, которые могут влиять на измеряемые некоторыми методами значения  $m_n$ . Наличие у валентной зоны GaN расщепления и сильной непараболичности дисперсионной зависимости в направлении  $\Sigma$  приводят к сложному начальному распределению фотоэлектронов. Глубина генерации фотоэлектронов в GaN, как следует из спектров коэффициента оптического поглощения, измеренных в работах [57,58], составляет около 0.1 мкм при  $\hbar\omega \approx \mathcal{E}_g$ , что на порядок меньше, чем в GaAs. Столь малое значение обусловлено бóльшей силой осциллятора межзонных переходов в GaN.

На этапе транспорта фотоэлектронов к поверхности в GaN доминирующим механизмом термализации является рассеяние электронов на оптических фононах, а взаимодействие электронов с дырками в p-GaN является, по-видимому, менее значимым, чем в p<sup>+</sup>-GaAs. Подтверждением этому являются следующие факты. Во-первых, как показывают данные, полученные методом рамановской спектроскопии [59], время испускания оптического фонона в GaN составляет  $5 \cdot 10^{-14}$  с, что существенно меньше, чем в GaAs ( $2 \cdot 10^{-13}$  с [60]). Во-вторых, в GaN энергия оптического фонона составляет существенно бóльшую величину (92-94 мэВ [59,61]), чем в GaAs (37 мэВ [3]). В-третьих, в GaN из-за пониженной симметрии кристаллической решётки существует большее число оптических фононных мод [61]. Наиболее эффективным в GaN является рассеяние на  $A_1(\text{LO})$  и  $E_1(\text{LO})$  фононных модах [59]. Кроме того, предельно достижимая концентрация дырок в p-GaN не превышает  $2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> [62], что обусловлено эффектами компенсации примеси. Значение диффузионной длины электронов в эпитаксиальных слоях GaN варьируется в диапазоне 0.2÷1 мкм, как показывают экспериментальные данные, полученные в работах [63,64],

что меньше глубины генерации фотоэлектронов, и, таким образом, подавляющая часть рожденных фотоэлектронов диффундирует к поверхности без рекомбинации. Как следует из результатов моделирования транспорта горячих электронов в GaN [65], характерные значения длины термализации электрона при рассеянии на оптических фононах лежат в диапазоне 0.01÷0.1 мкм, что соизмеримо с глубиной оптического поглощения. В таком случае даже малое превышение  $\hbar\omega$  над  $\mathcal{E}_g$  может приводить к появлению возле поверхности значительной доли горячих электронов, не успевших завершить процесс термализации.

На этапе выхода электронов в вакуум важную роль играет поверхностная ОПЗ. Следуя через ОПЗ, фотоэлектроны могут захватываться на уровне размерного квантования в потенциальной яме, сформированной поверхностным изгибом зон, терять энергию на фононах и рекомбинировать через ПС. Рассеяние электронов в приповерхностной области является одним из наиболее значимых факторов, лимитирующих эффективность фотоэмиттера [1,18]. Поэтому для достижения эффективной фотоэмиссии необходимо, чтобы ширина ОПЗ была по возможности малой. Механизмы формирования ОПЗ в p-GaN изучались теоретически и экспериментально в работах [66,67]. Результаты данных работ показывают важную роль глубоких состояний в запрещённой зоне p-GaN, которые ионизируются поверхностным электрическим полем и обуславливают режим обеднения. В настоящее время для легирования дырками GaN используют магний, имеющий энергию ионизации 0.1-0.3 эВ [20,68,69,70,71]. При формировании ОПЗ одними лишь глубокими акцепторами магния её ширина может достигать 7 нм [66]. Глубокие состояния в запрещённой зоне p-GaN могут быть также вызваны дефектами кристаллической структуры. Подробно данные состояния будут рассмотрены далее в подразделе 1.2.2. Поверхностное электрическое поле в GaN может быть обусловлено, во-первых, заряженными ПС, а во-вторых, внутренним электрическим полем в GaN. Внутреннее электрическое поле

образовано полем спонтанной поляризации и пьезополем, вызванным деформационными напряжениями в эпитаксиальном слое GaN из-за рассогласования постоянных решёток ростового слоя GaN и подложки [19]. Величина внутреннего электрического поля в GaN достигает  $10^5$  В/см [19], что сравнимо с полем заряженных ПС.

Выход фотоэлектронов из приповерхностной области GaN(Cs,O) в вакуум является наименее изученной частью фотоэмиссионного процесса. Ансамбль эмитированных в вакуум электронов характеризуют квантовая эффективность QE фотоэмиттера и энергетическое распределение фотоэлектронов. Квантовая эффективность фотоэмиттера с ОЭС в простейшем случае (приближение полубесконечного фотоэмиттера, скорость поверхностной рекомбинации существенно превышает скорость диффузии) описывается выражением [1]

$$QE = (1-R) \cdot P \cdot Z \quad (3).$$

В данном выражении R – коэффициент отражения света от фотоэмиттера, P – вероятность выхода электронов из приповерхностной области полупроводника в вакуум,

$$Z = \frac{\alpha L}{1 + \alpha L}$$

– эффективность сбора фотоэлектронов эмитирующей поверхностью ( $\alpha$  – коэффициент оптического поглощения, L – диффузионная длина электронов). Данная величина характеризует долю электронов, достигших поверхности, от общего числа рожденных фотоэлектронов. Увеличение Z с увеличением  $\hbar\omega$  является основным механизмом роста квантовой эффективности в большинстве фотоэмиттеров с ОЭС [1]. В GaN(Cs,O) также может играть роль и другой механизм, обусловленный увеличением доли горячих электронов в фотоэмиссии, которые могут составлять существенную часть от общего числа эмитированных электронов. С увеличением  $\hbar\omega$  увеличивается начальная энергия электронов. Высокоэнергетические

электроны могут иметь бóльшую вероятность  $P$  выхода в вакуум, что и приводит к дополнительному повышению QE.

Энергетические распределения фотоэлектронов, эмитированных из GaN(Cs,O) с ОЭС, содержат важную информацию о механизмах выхода электронов из полупроводника в вакуум. Высокоэнергетическая часть ЭР несёт информацию о структуре валентной зоны GaN. Ширина ЭР эмитированных в вакуум термализованных фотоэлектронов определяется величиной ОЭС. Вопрос о достижимой величине ОЭС в p-GaN(Cs,O) остаётся не до конца ясным. Величины ОЭС, измеренные с помощью методов УФЭС и РФЭС в трёх известных работах [5,6,7] разными исследовательскими группами, различаются. По данным работы [5] величина ОЭС составляет 2.1 эВ, тогда как в [6,7] она лежит в диапазоне 0.3-0.8 эВ. Неопределённость в этом вопросе усугубляется ещё и тем, что, как следует из мнения авторов работы [84], при активировании цезием и кислородом поверхности p-GaN состояние ОЭС вообще не является достижимым. С величиной ОЭС связаны другие параметры энергетической диаграммы границы раздела p-GaN(Cs,O)-вакуум, такие как поверхностный изгиб зон и работа выхода. Полученные в работах [5,6,7] значения этих параметров также различаются.

В литературе есть очень малое число экспериментальных работ, опубликованных на момент проведения исследований в данной диссертации, в которых проводится изучение фотоэмиссии электронов из объёмных состояний валентной зоны GaN(Cs,O) в вакуум. Все эти работы ограничиваются применением метода УФЭС для измерения параметров энергетической диаграммы границы раздела GaN(Cs,O)-вакуум [5,6,7,72] и изучением электронной структуры валентной зоны GaN [73]. Физические процессы, сопровождающие фотоэмиссию электронов из объёмных состояний p-GaN(Cs,O) в вакуум, остаются неизученными. Это, в частности, обусловлено тем, что в литературе нет сведений об изучении энергетических распределений фотоэлектронов, эмитированных из p-GaN(Cs,O) при  $\hbar\omega \approx E_g$ .

Таким образом, обзор работ показывает, что фотоэмиссия электронов из объёмных состояний валентной зоны p-GaN(Cs,O) изучена слабо. Остаются неизученными энергетические распределения фотоэлектронов, и, в связи с этим, нет детальной информации об основных механизмах выхода электронов в вакуум. Имеющиеся в литературе данные об эффективной массе дырки GaN и об энергетической диаграмме p-GaN(Cs,O)-вакуум различаются и нуждаются в уточнении.

### 1.2.2. Фотоэмиссия электронов из поверхностных состояний и объёмных локализованных состояний GaN(Cs,O)

Объёмные локализованные состояния в запрещённой зоне GaN сформированы дефектами кристаллической структуры. Как показывают данные, полученные методами микроскопии, распространёнными дефектами эпитаксиального слоя GaN являются краевые и винтовые дислокации, плотность которых может достигать  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ , вакансии, а также микротрубки, вытянутые в направлении (0001) [19,20,74]. Кроме того, существенную роль в образовании объёмных локализованных состояний играют примесные атомы, концентрация которых в p-GaN составляет величину порядка  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  [19,20].

Оптические переходы из объёмных локализованных состояний проявляют себя в спектрах коэффициента оптического поглощения  $\alpha(\hbar\omega)$ , измеренных в работах [57,75]. Результаты работ показывают, что переходы из этих состояний формируют широкую полосу в спектре  $\alpha(\hbar\omega)$  при  $\hbar\omega < \epsilon_g$ . Вклад локализованных состояний является значительным даже в спектрах  $\alpha(\hbar\omega)$ , измеренных в эпитаксиальных слоях лучшего качества, которые обладают минимально достижимой концентрацией дефектов. Пример такого спектра  $\alpha(\hbar\omega)$ , измеренный на нелегированном GaN в работе [57] при комнатной температуре, приведён на рис. 1.2.3.

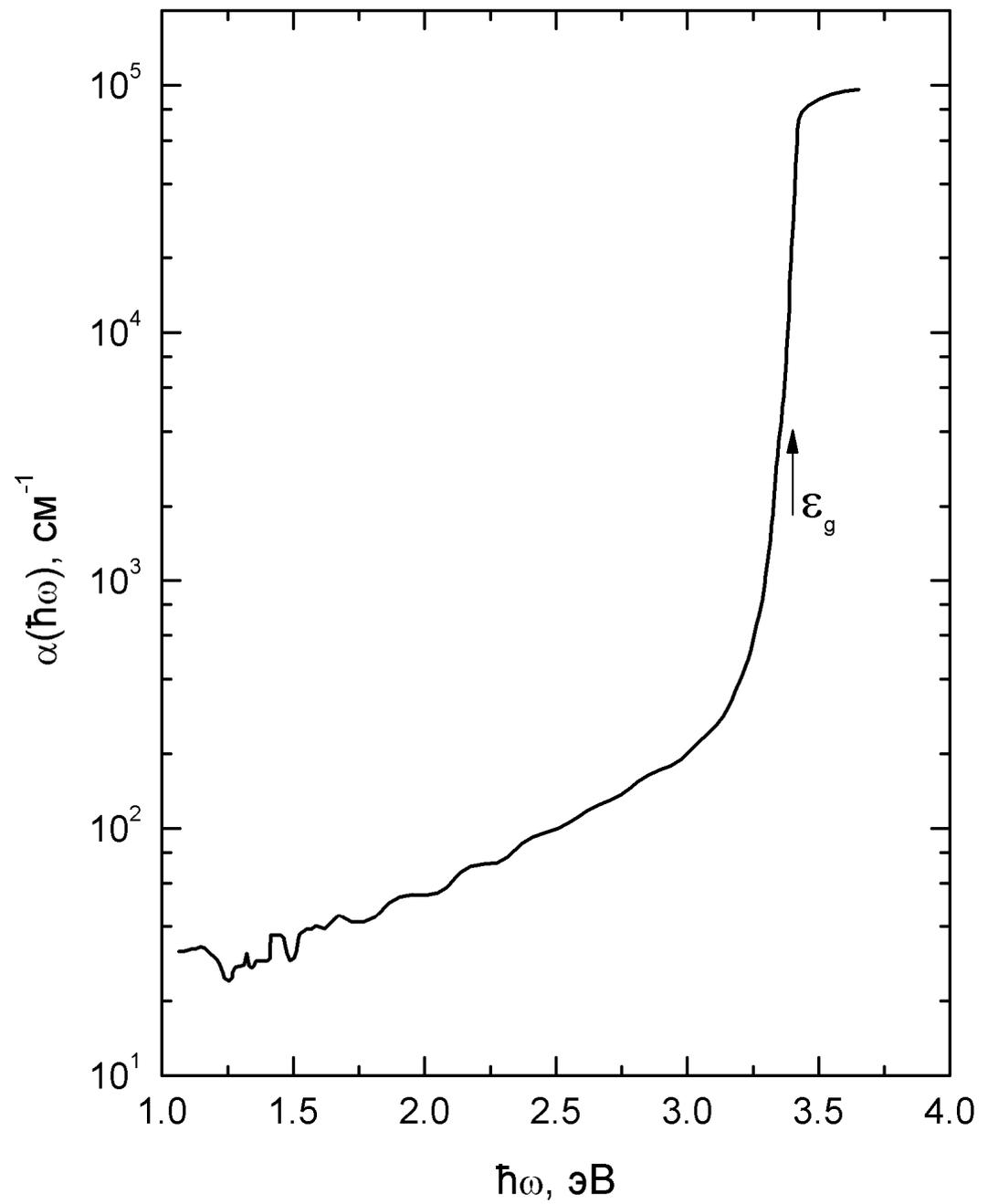


Рис. 1.2.3. Спектр поглощения нелегированного GaN, измеренный в работе [57].

Вопрос об относительной роли некоторых типов структурных дефектов в оптических переходах в GaN при  $\hbar\omega < \epsilon_g$  изучался в работах [76,77] методом спектроскопии фотопроводимости. Результаты показывают, что повышение плотности дислокаций с  $10^2 \text{ см}^{-2}$  до  $10^7 \text{ см}^{-2}$  повышает величину фотоотклика GaN при  $\hbar\omega < \epsilon_g$  в  $10^3$  раз [76]. Легирование GaN магнием до концентрации дырок  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  дополнительно увеличивает величину фотоотклика  $\hbar\omega < \epsilon_g$  примерно в 10 раз [77]. Пример типичного для p-GaN спектра фотопроводимости, измеренного в работе [78] при комнатной температуре, представлен на рис. 1.2.4.

Энергетическая зависимость объёмных состояний в запрещённой зоне GaN обсуждалась в работах [77,78,79,80] при интерпретации спектров фотопроводимости и фотолюминисценции. Авторы данных работ делают предположения о том, что в спектре состояний запрещённой зоны p-GaN помимо обусловленного акцепторами пика с положением 0.1-0.3 эВ относительно  $E_v$  существуют пики с положениями 0.6 эВ, 1.1 эВ, 1.4 эВ и 2 эВ. Природа этих пиков остаётся неясной.

Фотоэмиссия электронов из объёмных локализованных состояний GaN в вакуум на сегодняшний день не изучалась ни в одной из известных в литературе работ.

Фотоэмиссия электронов из ПС GaN(Cs,O) в вакуум изучена слабо. В немногочисленных работах, посвящённых данной теме, исследователи проводили измерение фотоэмиссии из ПС GaN(Cs,O) с ориентацией поверхности (0001) главным образом для решения двух задач. Этими задачами являются изучение химических свойств поверхности GaN(Cs,O) и определение параметров энергетической диаграммы границы раздела GaN(Cs,O)-вакуум. Поскольку вопросы, связанные с первой задачей, в диссертации не затрагиваются, а вторая задача уже была рассмотрена выше,

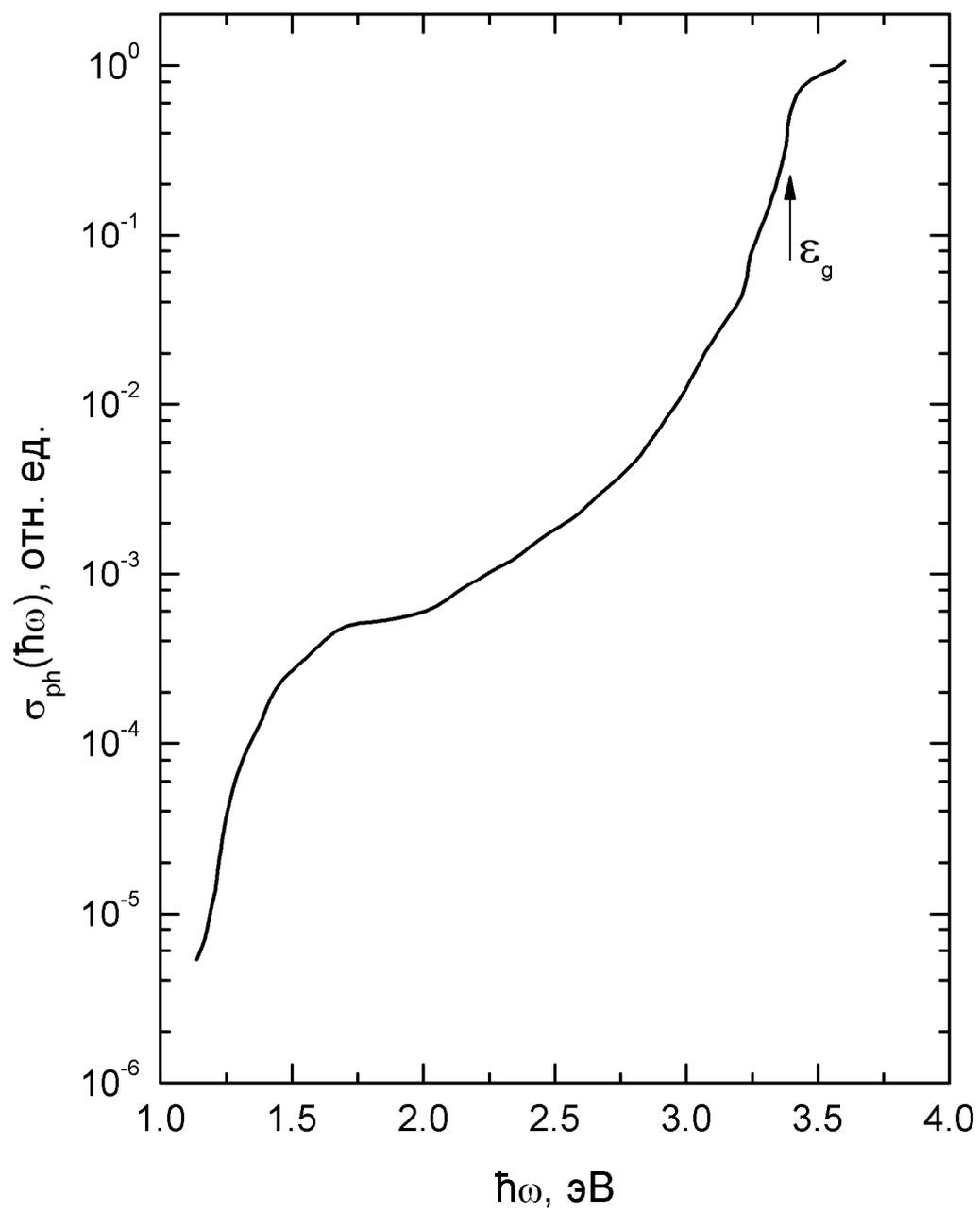


Рис. 1.2.4. Спектр фотопроводимости p-GaN, измеренный в работе [78].

то в обзоре данных работ будет уделено внимание лишь двум аспектам: проявлению в фотоэмиссии вкладов ПС с различными энергиями и формированию ПС фотоэмиссии при  $\hbar\omega < \epsilon_g$ .

Фотоэмиссионный вклад ПС чистой поверхности GaN n- и p-типа был зарегистрирован методами УФЭС и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в работах [6,81]. Установлено, что данные ПС формируют сплошной спектр в запрещённой зоне полупроводника в диапазоне энергий около 4 эВ над  $E_v$  для n-GaN и 2 эВ над  $E_v$  – для p-GaN. В работах [5,72] с помощью метода УФЭС наблюдалась модификация спектра ПС GaN n- и p-типа при нанесении цезия. Результаты работ показывают, что нанесение цезия приводит к заметному уменьшению плотности ПС в диапазоне энергий 5 эВ ниже  $E_v$ . Адсорбция кислорода на цезированную поверхность p-GaN приводит, как было показано методом УФЭС в работе [82], к появлению фотоэмиссионного вклада новых ПС, образованных химическими связями кислорода с атомами цезия и полупроводника. Спектр данных ПС представляет собой четыре пика в диапазоне энергий 7 эВ ниже  $E_v$ .

Фотоэмиссия электронов из GaN(Cs,O) при  $\hbar\omega < \epsilon_g$  изучалась лишь в двух работах [83,84] при нанесении цезия на поверхность n-GaN и компенсированного GaN. Спектр  $QE(\hbar\omega)$  компенсированного GaN(Cs), измеренный при комнатной температуре в работе [83], представлен на рис. 1.2.5. На рисунке видно, фотоэмиссия электронов при  $\hbar\omega < \epsilon_g$  формирует плечо в спектре  $QE(\hbar\omega)$  в области 1.7÷3.3 эВ. Авторы работы [83] связывают образование плеча с фотоэмиссией электронов из ПС. Дополнительных экспериментальных подтверждений этому предположению в работе [83] не приводится. Другого мнения придерживаются авторы работы [84]. В ней проведено измерение спектральной зависимости фототока в области порога внешнего фотоэффекта под действием s-поляризованного оптического

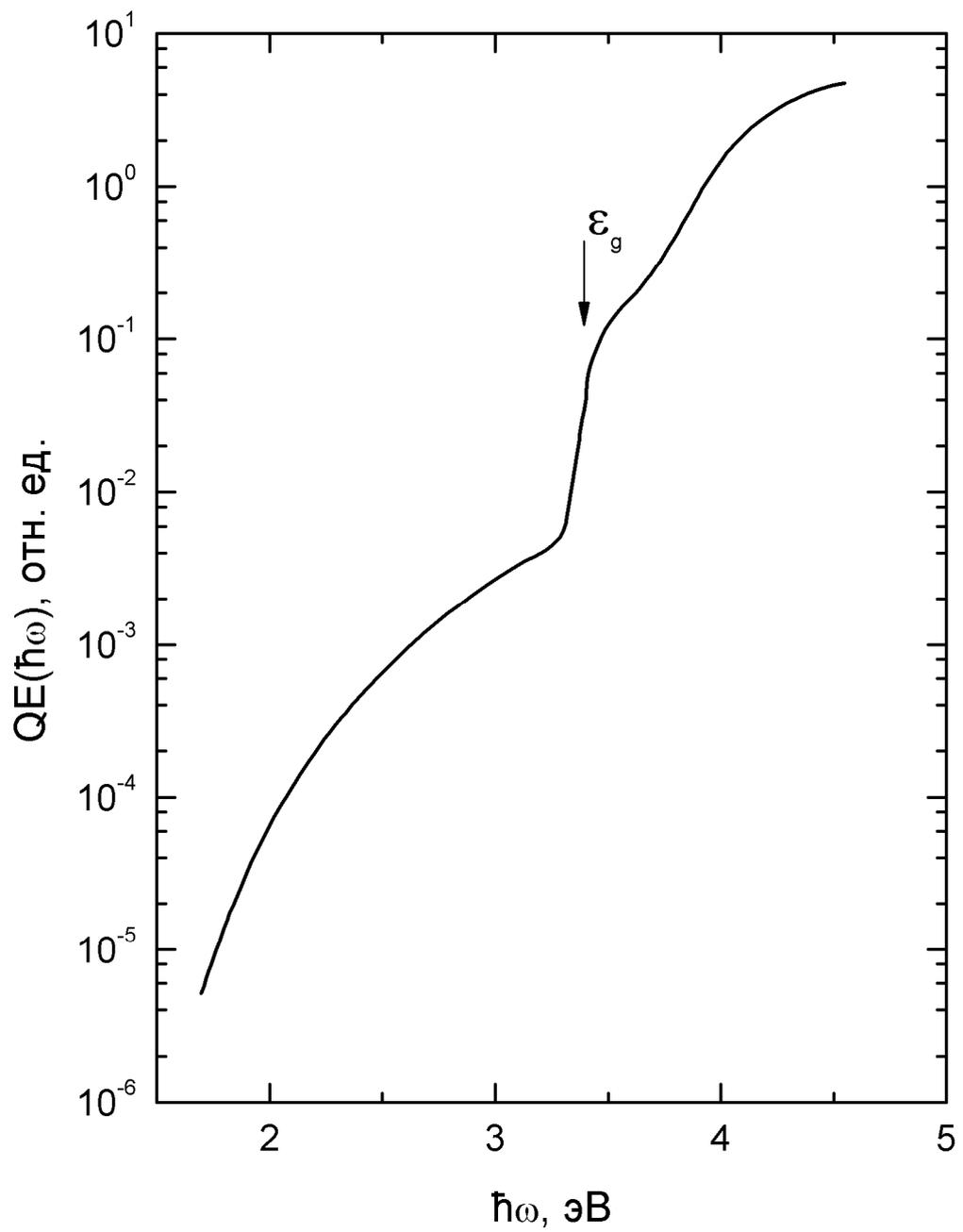


Рис. 1.2.5. Спектр квантовой эффективности компенсированного GaN, измеренный в работе [83].

излучения. Анализируя измеренную зависимость, авторы [84] приходят к выводу, что фотоэмиссия электронов при  $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$  образована возбуждением заполненных состояний зоны проводимости, образованных проникновением  $E_f$  в зону проводимости в ОПЗ на поверхности. Какая из рассмотренных версий является адекватной, остаётся неясным. Также остаётся неясным, какую роль в фотоэмиссии при  $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$  играют объёмные состояния запрещённой зоны GaN. Работ, посвящённых исследованию фотоэмиссии электронов из p-GaN(Cs,O) при  $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$ , в литературе нет.

Таким образом, обзор работ показывает, что оптические переходы из локализованных объёмных состояний и поверхностных состояний p-GaN(Cs,O) обнаруживают себя некоторыми методами. Однако внешний фотоэффект из этих состояний остаётся не изученным. Вопрос о том, какую роль играет каждый из типов этих состояний во внешнем фотоэффекте из p-GaN(Cs,O) при  $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$ , остаётся неясным.

### 1.3. Постановка задачи

На основании проведённого обзора литературы автором диссертации были сделаны следующие выводы.

Во-первых, возможность изучения фотоэмиссии из ПС  $p^+$ -GaAs(Cs,O) с ОЭС остаётся не до конца понятой. Трудность исследования данного фотоэмиссионного вклада обусловлена маскирующим влиянием фотоэмиссии электронов из валентной зоны полупроводника. Возможность измерения работы выхода поверхности  $p^+$ -GaAs(Cs,O) фотоэмиссионным методом остаётся не ясной из-за неизученности физических процессов, сопровождающих фотоэмиссию электронов из ПС.

Во-вторых, слабо изучена фотоэмиссия электронов из GaN(Cs,O) в вакуум. Остаются неизученными энергетические распределения

фотоэлектронов, эмитированных из  $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$  в окрестности порога межзонных переходов и, в связи с этим, нет детальной информации об оптических переходах, участвующих в фотоэмиссии. Также не изучена фотоэмиссия горячих электронов. Имеющиеся в литературе данные о массе тяжелой дырки в GaN и об энергетической диаграмме границы раздела  $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})\text{-вакуум}$  различаются и нуждаются в уточнении.

Сделанные выводы позволяют сформулировать следующие задачи диссертационной работы:

1. развить метод исследования фотоэмиссии электронов из поверхностных состояний границы раздела  $p^+\text{-GaAs}(\text{Cs},\text{O})\text{-вакуум}$  и изучить возможность его использования для определения работы выхода  $p^+\text{-GaAs}(\text{Cs},\text{O})$  с ОЭС;
2. измерить энергетические распределения электронов, эмитированных из  $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$  в вакуум, и определить энергетическую диаграмму границы раздела  $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})\text{-вакуум}$ .

## **Глава 2. Методика исследования фотоэмиссии электронов из полупроводника с отрицательным электронным сродством**

Для решения поставленных в главе 1 задач использовались вакуумные полупроводниковые фотодиоды. В разделе 2.1 изложено описание конструкции вакуумных  $p^+$ -GaAs(Cs,O)- и  $p$ -GaN(Cs,O)-фотодиодов и деталей их изготовления. Для исследования фотоэмиссии электронов из полупроводника с ОЭС были использованы два основных метода: спектроскопия квантовой эффективности фотоэмиссии и фотоэлектронная спектроскопия. В разделе 2.2 обсуждаются основы измерений в данных методах, а также изложено описание измерительного стенда, реализующего данные методы. Детали измерения спектров квантовой эффективности и энергетических распределений эмитированных фотоэлектронов изложены в разделах 2.3 и 2.4 соответственно.

### **2.1. Приготовление и консервация фотокатодов с отрицательным электронным сродством**

Объектами исследований в данной диссертации являются  $p^+$ -GaAs(Cs,O)- и  $p$ -GaN(Cs,O)-фотокатоды с ОЭС. При проведении экспериментов в сверхвысоковакуумных камерах фотокатоды с ОЭС деградируют в течение нескольких часов, что неприемлемо для большинства измерений. Для преодоления этой проблемы в лаборатории неравновесных явлений в полупроводниках института физики полупроводников СО РАН были изготовлены на основе фотокатодов с ОЭС вакуумные фотодиоды, свойства которых остаются неизменными в течение нескольких лет. Автор диссертации была использована возможность провести измерения на данных вакуумных фотодиодах.

Конструкция вакуумного  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотодиода представлена на рис. 2.1.1. Фотодиод состоит из полупрозрачного фотокатода и анода, которые герметично закреплены на торцах полого цилиндрического корпуса

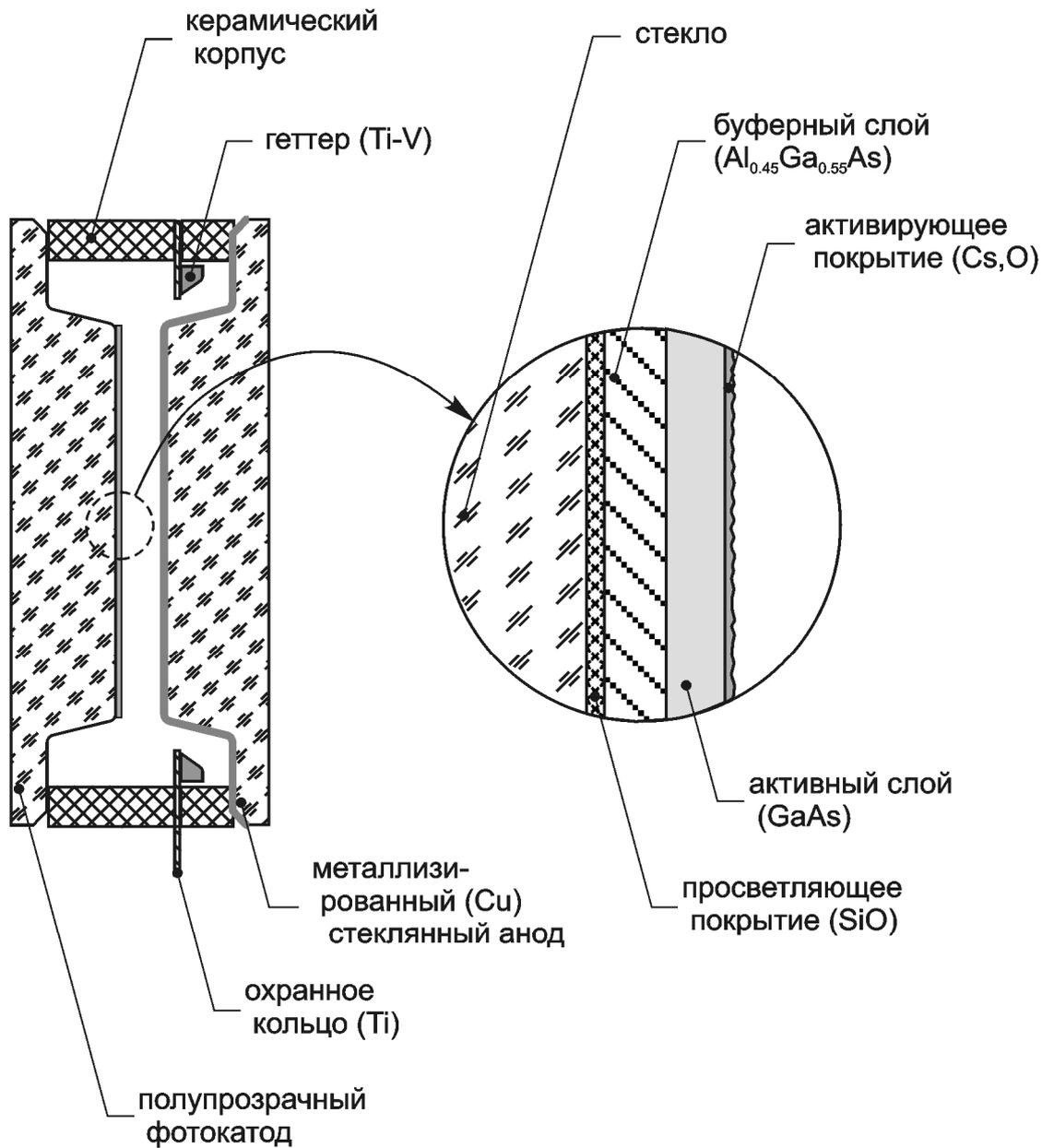


Рис. 2.1.1. Конструкция GaAs-фотодиода. На фрагменте рисунка схематично показан полупрозрачный  $\text{p}^+\text{-GaAs}(\text{Cs}_2\text{O})$ -фотокатод.

из алюмооксидной керамики. Полупрозрачный фотокатод состоит из фотокатодной структуры на стекле, покрытой слоем цезия и кислорода. Эскиз  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода показан на фрагменте к рис 2.1.1. Фоточувствительный активный слой представляет собой легированный цинком GaAs-слой с ориентацией поверхности (001). Концентрация дырок в GaAs-слое, измеренная методом Холла при комнатной температуре, равна  $(6\div 8) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , и является оптимальной для достижения максимального значения квантовой эффективности эмиттера [1]. Активный слой располагается на буферном слое, предназначенном для подавления поверхностной рекомбинации на тыльной (освещаемой) стороне активного слоя и отражения фотоэлектронов в активном слое к эмитирующей поверхности. Буферный слой представляет собой  $p$ -Al<sub>0.45</sub>Ga<sub>0.55</sub>As-слой с уровнем легирования цинком  $5 \cdot 10^{17} \div 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Буферный и активный слой созданы в едином процессе роста методом жидкофазной эпитаксии, что обеспечивает высокое качество гетерограницы между ними, характеризующееся низкой скоростью безызлучательной рекомбинации. Толщина буферного и активного слоя составляет  $1\div 2$  мкм. Тыльная сторона буферного слоя покрыта однослойным просветляющим покрытием из монооксида кремния и приварена методом диффузионной сварки к стеклянному диску, служащим оптическим окном в фотодиоде. Внутренняя поверхность диска и периметр активного слоя покрыты тонким слоем титана, обеспечивающим электрический контакт между активным слоем и индиевой прокладкой, с помощью которой фотокатод закреплён на торце корпуса. Технология изготовления фотокатодной структуры изложена в [85]. Анод состоит из стеклянного диска, покрытого с внутренней стороны медью. Такое исполнение анода позволяет получать более лучшую однородность работы выхода по поверхности в сравнении с цельнометаллическим анодом. В керамическом корпусе расположено охранное кольцо из титана, выступающее с внешней и с внутренней стороны корпуса и имеющее

лепестковый вывод, служащий электродом. Охранное кольцо предусмотрено для минимизации влияния токов утечки по корпусу при измерениях.

Для приготовления атомарно-чистой поверхности  $p^+$ -GaAs фотокатодная структура вначале подвергалась химико-механической и химико-динамической полировке. В этом процессе окислы галлия удаляются с поверхности  $p^+$ -GaAs путём обработки поверхности раствором соляной кислоты в изопропиловом спирте. Затем поверхность подвергалась низкотемпературной термоочистке, приводящей к получению атомарно-чистой и атомарно-гладкой поверхности  $p^+$ -GaAs со сверхструктурой  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$ , обогащённой галлием. Данный тип сверхструктуры на исходной поверхности  $p^+$ -GaAs обеспечивает при её последующем активировании максимальную квантовую эффективность фотокатода [86]. При термоочистке поверхности температура не превышала  $500^\circ\text{C}$ . Процедура приготовления чистой исходной поверхности GaAs подробно описана в [87].

При активировании поверхности  $p^+$ -GaAs использовалась известная процедура нанесения цезия и кислорода [88], в которой после прохождения первого максимума, достигаемого нанесением цезия, включается источник кислорода. Источник цезия при этом не выключается. Поток кислорода модулируется для обеспечения максимальной скорости роста фототока в процессе активирования. После завершения активирования проводился прогрев фотокатода, при котором десорбировалась значительная часть цезия. После охлаждения фотокатод активировался по прежней схеме. Повторное активирование, предложенное в [89], увеличивало квантовую эффективность фотокатода в  $1.1 \div 1.4$  раза. Максимальная квантовая эффективность  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода достигала  $35 \div 40\%$ .

Конструкция  $p$ -GaN(Cs,O)-фотодиода представлена на рис. 2.1.2. В  $p$ -GaN(Cs,O)-фотодиоде фотокатод прижат с помощью защёлки к молибденовому держателю. Эскиз  $p$ -GaN(Cs,O)-фотокатода показан на фрагменте к рис. 2.1.2. Фотокатод представляет собой активированный

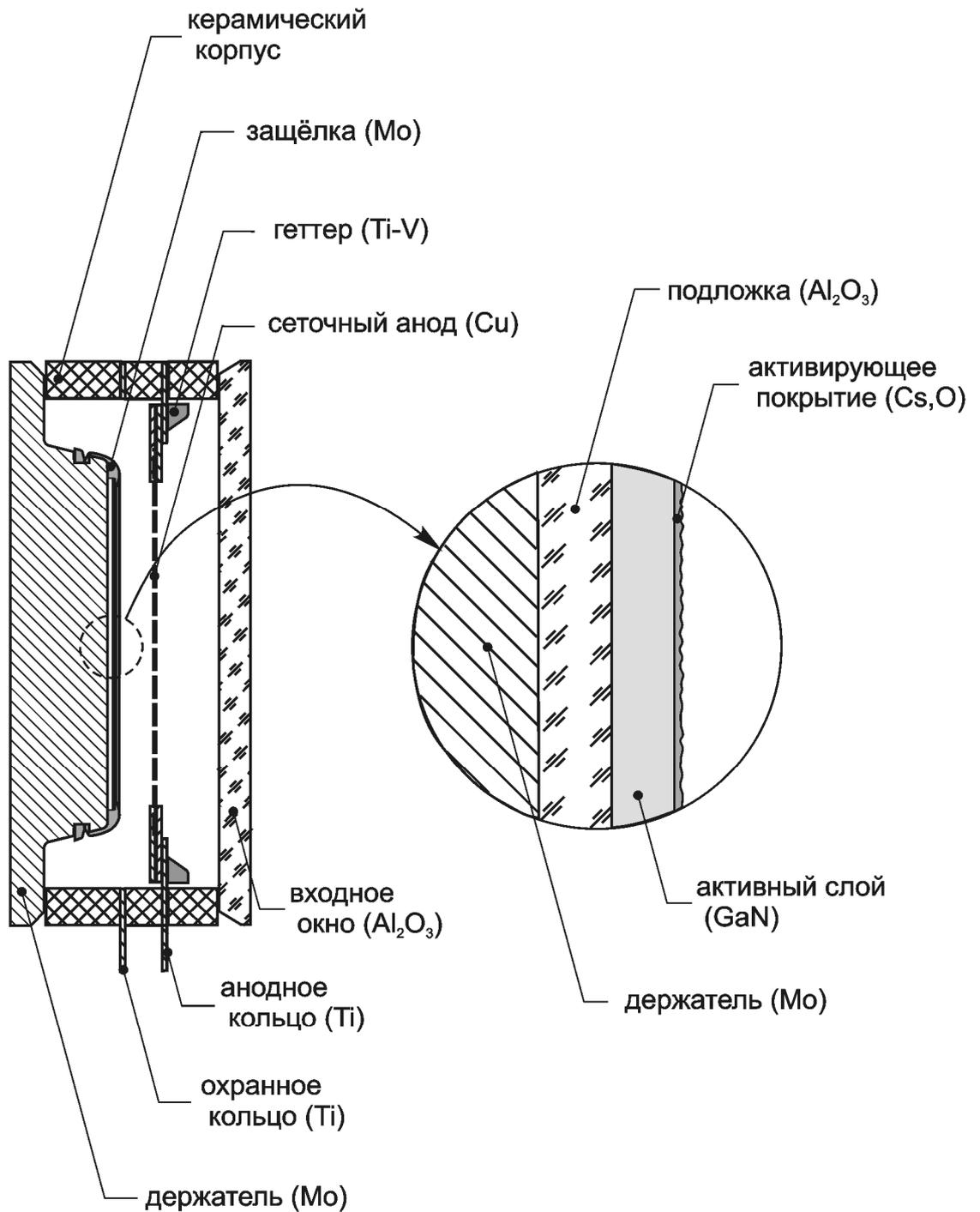


Рис. 2.1.2. Конструкция GaN-фотодиода. На фрагменте рисунка схематично показан p-GaN(Cs,O)-фотокатод на держателе.

цезием и кислородом р-GaN-слой вюрцитной кристаллической модификации, выращенный на подложке из лейкосапфира методом газофазной эпитаксии с применением металлоорганических соединений. Активный р-GaN-слой обладает ориентацией поверхности (0001). Концентрация дырок в легированном магнием р-GaN-слое, измеренная методом Холла при комнатной температуре, лежит в диапазоне  $(1\div 4)\cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Толщина р-GaN-слоя составляет 1.5÷3 мкм. Важным конструкционным отличием р-GaN(Cs,O)-фотодиода от р<sup>+</sup>-GaAs(Cs,O)-фотодиода является присутствие оптически прозрачной медной сетки, служащей анодом. Сетка натянута на титановое кольцо, являющееся сварной частью корпуса. Кольцо имеет наружный лепестковый вывод, служащий электродом. Размеры ячеек в сетке равны 15 мкм×15 мкм, а её оптическая прозрачность составляет 0.44. Необходимо отметить, что наличие сетки в р-GaN(Cs,O)-фотодиоде наделяет фотодиод следующей особенностью: фотодиод не имеет возможности работы при криогенных температурах ввиду пока решённой технической проблемы, обусловленной разрывом сетки при охлаждении из-за различия коэффициентов термического расширения материалов сетки и обрамляющего её кольца. Для подачи света на фотокатод в р-GaN(Cs,O)-фотодиоде предусмотрено входное окно из лейкосапфира, припаянное к торцу корпуса.

Получение атомарно-чистой поверхности активного р-GaN слоя и её активирование цезием и кислородом производилось с помощью тех же методов, которые применялись в приготовлении р<sup>+</sup>-GaAs(Cs,O)-фотокатода. Результаты применения этих методов к р-GaN подробно изложены в работе [90]. Чистая поверхность р-GaN, полученная к началу процесса активирования, имеет тип сверхструктуры (1×1). Максимальная квантовая эффективность р-GaN(Cs,O)-фотокатода достигала 23÷27%.

Заключительная стадия изготовления вакуумных фотодиодов обоих типов, включающая в себя приготовление поверхности фотокатода и её

активирование, обезгаживание корпуса и герметичную сборку с помощью деформируемых индиевых прокладок, производилась в сверхвысоковакуумной установке с базовым вакуумом  $\leq 10^{-9}$  Па. Столь высокий вакуум необходим для минимизации паразитных эффектов адсорбции атомов остаточного газа на поверхность катода и анода, приводящие к изменению их свойств. Герметичная сборка фотодиода производилась при комнатной температуре во избежание неконтролируемых изменений свойств фотокатода, вызванных термодесорбцией атомов активирующего покрытия. После проведения сборки и изъятия фотодиода из установки в атмосферу необходимый вакуум обеспечивает титан-ванадиевый нераспыляемый геттер, помещённый внутрь фотодиода, как показано на рис. 2.1.1 и рис. 2.1.2.

Электрический контакт электродов вакуумного фотодиода с измерительными проводами осуществлялся следующим образом. Контакт с фотокатодом производился путём обжима провода по периметру фотокатода. Провод располагался в специальном пазе, который находится в месте стыка фотокатода с корпусом и виден на рис. 2.1.1 и рис. 2.1.2. При этом провод соприкасался с индиевой прокладкой, имеющей контакт с активным слоем фотокатода. Контакт с анодом  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотодиода осуществлялся аналогичным способом. В остальных случаях производилось подключение провода к лепестковым выводам фотодиода методом точечной сварки.

Характерной особенностью  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотодиода является его режим работы в геометрии на просвет. В данной геометрии фотокатод освещается с тыльной стороны, противоположной эмитирующей поверхности. Фотодиоды, работающие в геометрии на просвет, обладают преимуществами перед фотодиодами, имеющими возможность режима работы в геометрии на отражение, в которой свет падает на эмитирующую поверхность. Преимущества состоят в большей однородности электрического поля в вакуумном промежутке и в возможности работы при

низких температурах. Следует отметить, что режим работы  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотодиода в геометрии на просвет не препятствует исследованию фотоэмиссии из ПС  $p^+$ -GaAs(Cs,O) методом СКЭФ, поскольку в исследуемом спектральном диапазоне  $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$  длина оптического поглощения много больше толщины активного слоя, и, таким образом, потери света при прохождении активного слоя малы. В отличие от  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотодиодов, используемые в диссертации  $p$ -GaN(Cs,O)-фотодиоды имеют возможность работы только в геометрии на отражение, что обусловлено новизной полупроводника и, в связи с этим, пока неразрешёнными трудностями создания полупрозрачного  $p$ -GaN(Cs,O)-фотокатода.

Достоинством вакуумного фотодиода является возможность его использования в качестве энергоанализатора электронов, эмитированных из фотокатода. Планарная геометрия фотодиода, соотношение размеров рабочей области катода и анода 18 мм и вакуумного промежутка между катодом и анодом 0.3÷1.0 мм обеспечивают создание электрического поля высокой степени однородности, что наделяет энергоанализатор хорошим разрешением. Эмитированные электроны обладают малыми кинетическими энергиями (порядка 0.3 эВ для  $p^+$ -GaAs(Cs,O) и 2 эВ для  $p$ -GaN(Cs,O)) и, следовательно, их траектории в вакууме могут сильно искажаться из-за влияния рассеянных магнитных полей. Для исключения эффектов влияния остаточной намагниченности материалов все детали вакуумного фотодиода изготовлены из немагнитных материалов. Немаловажными особенностями фотодиода являются его компактность (при цилиндрической форме фотодиода внешний диаметр составляет 31 мм, а высота лежит в диапазоне 10÷15 мм) и вакуумная автономность, которые делают удобными его транспортировку, а также замену образца в экспериментальной установке.

## 2.2. Принципы измерений и описание измерительного стенда

Фотоэмиссия электронов из полупроводника с ОЭС была исследована в данной диссертации с помощью измерения двух основных типов зависимостей: спектров квантовой эффективности  $QE(\hbar\omega)$  и энергетических распределений фотоэлектронов. Для измерения данных зависимостей использовался вакуумный фотодиод с планарной геометрией. Принципиальная схема измерений представлена на рис. 2.2.1. Схема включает в себя регулируемый источник напряжения, подключённый к плоскопараллельным электродам вакуумного фотодиода, и измеритель тока.

Для измерения спектра  $QE(\hbar\omega)$  регистрируется полный ток  $J$  эмитированных фотоэлектронов, приведённый на поток  $I$  падающих на поверхность фотокатода фотонов, в зависимости от энергии фотонов  $\hbar\omega$ . Квантовую эффективность фотокатода можно определить с помощью соотношения:

$$QE(\hbar\omega) = \frac{1}{e} \cdot \frac{J(\hbar\omega)}{I(\hbar\omega)} \quad (4),$$

где  $e$  – заряд электрона. Следует учитывать, что достижению большей части фотоэлектронов до анода обычно препятствует потенциальный барьер, обусловленный контактной разностью потенциалов  $\Delta\Phi$  катода и анода. Поэтому для сбора анодом полного тока эмитированных фотоэлектронов необходимо приложить к фотодиоду отпирающее напряжение  $U$  такое, что  $U \geq -\Delta\Phi$ .

Для измерений энергетического распределения использовался метод задерживающего потенциала [91,92]. При его использовании фотодиод выполняет роль энергоанализатора – фильтра фотоэлектронов, эмитированных с различными энергиями  $\mathcal{E}_{\parallel}$ . Под  $\mathcal{E}_{\parallel}$  обозначена компонента кинетической энергии эмитированного электрона, связанная с его движением

вдоль нормали к эмитирующей поверхности:  $\mathcal{E}_{\parallel} = \frac{p_{\parallel}^2}{2m_0}$ , где  $p_{\parallel}$  – импульс

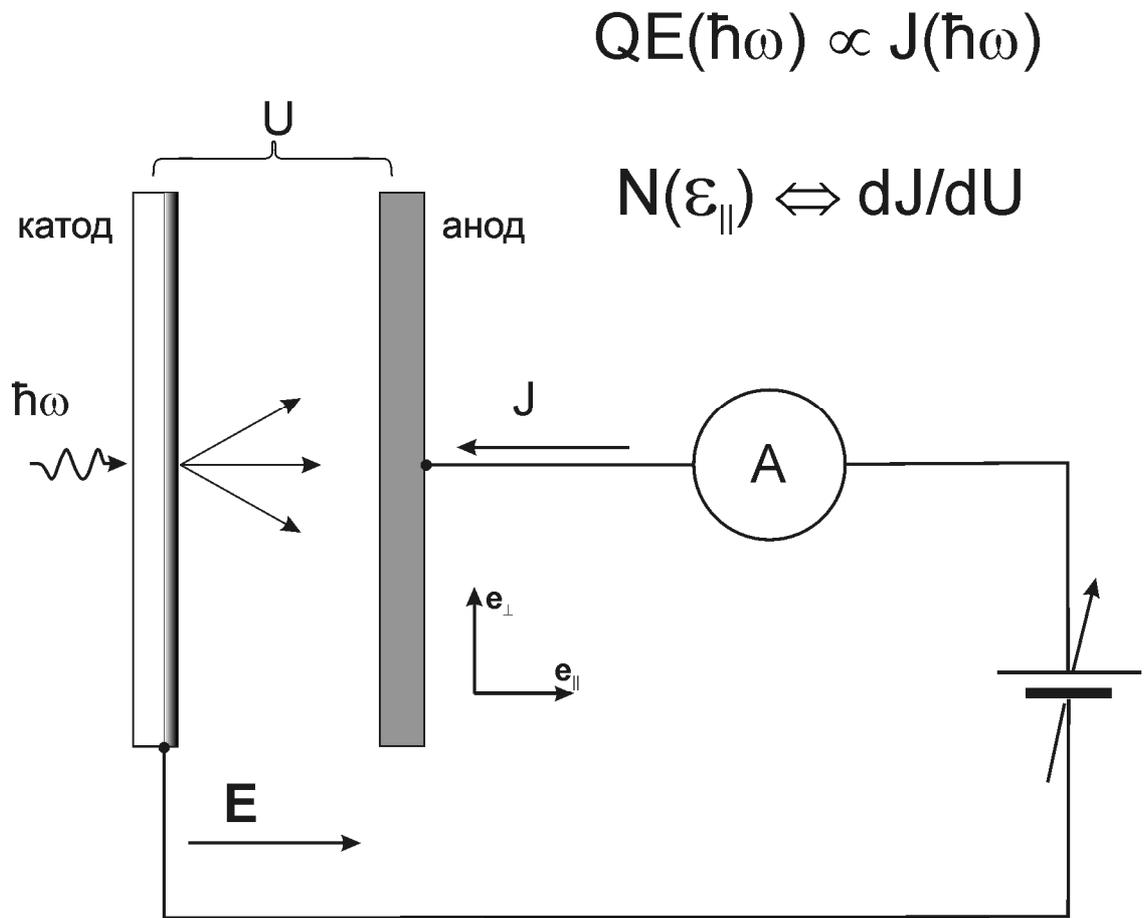


Рис. 2.2.1. Принципиальная схема измерений спектра квантовой эффективности и энергетического распределения эмитированных электронов.

электрона вдоль нормали к поверхности. Прикладываемое к фотодиоду запирающее напряжение  $U$  формирует потенциальный барьер, преодолеть который могут только эмитированные электроны с энергиями  $\mathcal{E}_{\parallel} \geq eU^*$ , где  $U^* = U + \Delta\Phi$ . Полный ток в фотодиоде определяется выражением:

$$J(U) = A \int_0^{\infty} N(\mathcal{E}_{\parallel}) T(\mathcal{E}_{\parallel}^*) d\mathcal{E}_{\parallel} \quad (5),$$

где  $A$  – не играющая роли постоянная, в которую входят геометрия спектрометра и мировые константы,  $N(\mathcal{E}_{\parallel})$  – распределение эмитированных электронов по компоненте энергии  $\mathcal{E}_{\parallel}$ ,  $T(\mathcal{E}_{\parallel}^*)$  – функция пропускания анода,  $\mathcal{E}_{\parallel}^* = \mathcal{E}_{\parallel} - eU^*$ . В случае идеального энергоанализатора электрон, преодолевший потенциальный барьер, с 100%-ой вероятностью поглощается в аноде. Если же электрон не преодолел потенциальный барьер, то он не даёт вклада в фототок. Поэтому  $T(\mathcal{E}_{\parallel}^*)$  является функцией Хевисайда:  $T = 1$  при  $\mathcal{E}_{\parallel}^* \geq 0$  и  $T = 0$  при  $\mathcal{E}_{\parallel}^* < 0$ . Дифференцируя выражение для фототока (5), в случае идеального энергоанализатора получаем:

$$\frac{dJ}{dU}(U) = A \int_0^{\infty} N(\mathcal{E}_{\parallel}) \frac{\partial T(\mathcal{E}_{\parallel}^*)}{\partial U} d\mathcal{E}_{\parallel} \propto N(eU^*) \quad (6).$$

Таким образом, измеряя производную фототока в фотодиоде как функцию запирающего напряжения, можно определить энергетическое распределение эмитированных электронов.

Для реализации рассмотренных методов был собран измерительный стенд, исследуемым элементом которого является вакуумный фотодиод. Блок-схема измерительного стенда представлена на рис. 2.2.2. В измерительном стенде можно выделить три разных функциональных части: оптико-механическая часть, азотный криостат и регистрирующая часть.

Оптико-механическая часть обеспечивает подачу монохроматического света с заданной энергией фотонов и контролируемой интенсивностью на фотокатод вакуумного фотодиода. Свет от лампы  $L$  с помощью конденсора

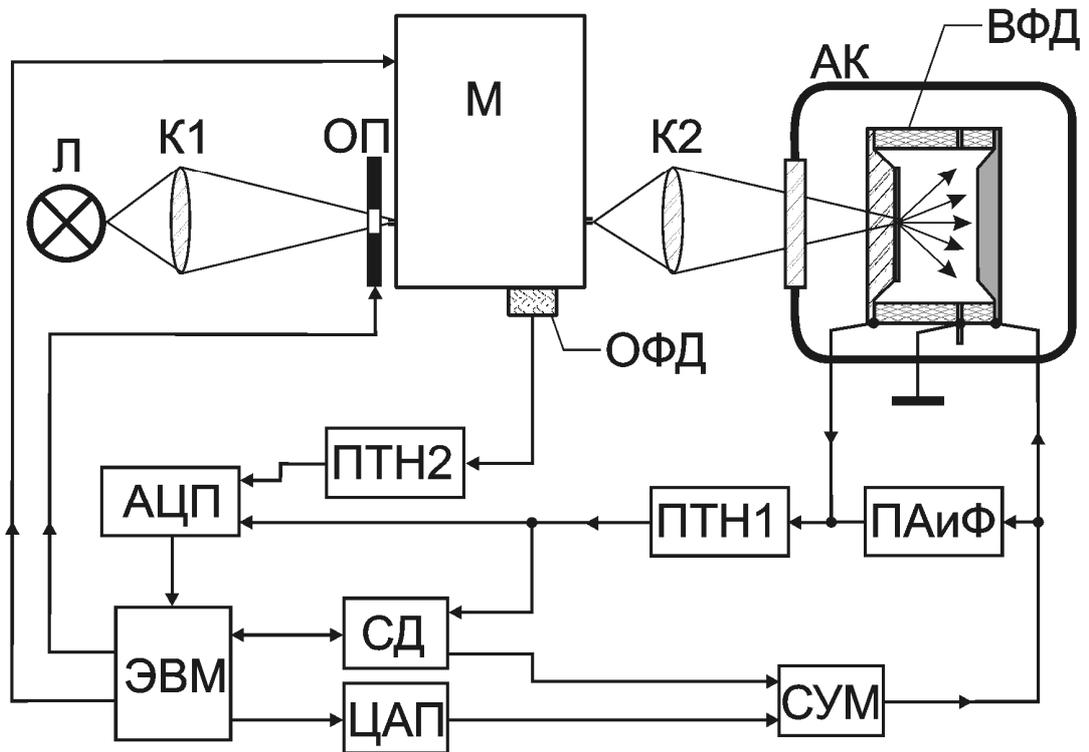


Рис. 2.2.2. Блок-схема измерительного стенда.

АК – азотный криостат;

АЦП1 и АЦП2 – аналогово-цифровые преобразователи;

ВФД – вакуумный фотодиод;

К1 и К2 – конденсоры;

Л – лампа;

М – монохроматор;

ОФД – опорный фотодиод;

ОП – оптический прерыватель;

ПАиФ – блок подстройки амплитуды и фазы;

ПТН1 и ПТН2 – преобразователи ток-напряжение;

СУМ – сумматор;

СД – синхронный детектор;

ЦАП – цифро-аналоговый преобразователь;

ЭВМ – электронно-вычислительная машина.

K1 фокусируется на входную щель монохроматора М модели МДР-23. Выходящий из монохроматора свет фокусируется с помощью конденсора K2 на фотокатод вакуумного фотодиода ВФД. Размер светового пятна на фотокатоде мог регулироваться с помощью диафрагмы, установленной на щели монохроматора. Направление светового пучка ориентировано нормально к поверхности фотокатода. В качестве источника света использовались галогенная лампа КГМ-24-150 для работы в спектральном диапазоне  $0.9 \div 3.8$  эВ и ксеноновая лампа ДКСШ-150 для работы в спектральном диапазоне  $3.4 \div 6.0$  эВ. В отдельных случаях для выигрыша в интенсивности света использовались лазеры с энергиями фотонов 1.165 эВ, 1.265 эВ, 1.575 эВ и 1.834 эВ с мощностью излучения  $0.01 \div 0.2$  Вт. Все используемые источники света были подключены к стабилизированным источникам питания. Для возможности модуляции светового потока в стенде предусмотрен механический оптический прерыватель ОП, размещённый перед входной щелью монохроматора. Контроль интенсивности света осуществляется с помощью схемы опорного канала. Опорный канал образован делителем монохроматизованного пучка света, размещённым внутри монохроматора, и полупроводниковым опорным фотодиодом ОФД. В качестве опорного фотодиода использовался германиевый фотодиод ГФ-5 для работы в спектральном диапазоне  $0.9 \div 2.0$  эВ. В диапазоне  $1.5 \div 6.0$  эВ использовался кремниевый фотодиод ФД-24К, у которого для повышения чувствительности к свету УФ диапазона стеклянное окно было заменено на окно из лейкосапфира. Для подавления влияния рассеянного света в монохроматоре на точность измерений в области  $\hbar\omega < \epsilon_g$  использовался набор светофильтров. В качестве светофильтров были выбраны как стандартные оптические стёкла КС10, КС17, КС19 и СЗС21, так и полупроводниковые пластины из Si, InP, GaAs и GaP. Для измерения интенсивности света в спектральном диапазоне  $0.9 \div 2.0$  эВ использовался InGaAs-фотодиод производства фирмы Hamamatsu (Япония) с помощью полостного приёмника

ПП-1. Для измерения интенсивности света в спектральном диапазоне 0.9÷2.0 эВ использовался InGaAs-фотодиод производства фирмы Hamamatsu (Япония), откалиброванный с помощью полостного приёмника ПП-1. Для измерения интенсивности света в спектральном диапазоне 1.5÷6.0 эВ использовался вакуумный p<sup>+</sup>-GaAs(Cs,O)-фотодиод, откалиброванный во ВНИИОФИ. Спектральная калибровка монохроматора проводилась по известным линиям излучения ртутно-гелиевой лампы ДРГС-30. Точность спектральной калибровки была не хуже чем 0.5 мэВ.

Оптический азотный криостат АК использовался для проведения измерений при различных температурах фотокатода с ОЭС. Фотодиод прижимался к медному хладопроводу криостата той стороной торца корпуса, на которой был расположен фотокатод. Температура хладопровода могла регулироваться с помощью нагревательного элемента, расположенного на хладопроводе, в диапазоне 77÷300 К, и измерялась откалиброванным полупроводниковым термодатчиком, припаянным к хладопроводу. Температура фотокатода полагалась равной температуре хладопровода. Точность измерения температуры хладопровода была не хуже 0.1 К. Для экранировки вакуумного фотодиода от наводок внешних электромагнитных полей оболочка криостата была изготовлена из толстостенного дюралюминия.

Регистрирующая часть обеспечивает измерение сигнала с вакуумного фотодиода, управление напряжением на нём, а также контроль всех основных электронных узлов стенда. Важным измерительным узлом является цифровой синхронный детектор СД модели EG&G 7265 (производство фирмы EG&G Instruments, Великобритания), созданный на основе 18-разрядного аналого-цифрового преобразователя. Синхронный детектор осуществляет детектирование сигнала на частоте, кратной частоте его внутреннего генератора сигналов синусоидальной формы, созданного на основе 18-разрядного цифро-аналогового преобразователя. Важным управляющим узлом является 16-разрядный цифро-аналоговый

преобразователь ЦАП, встроенный в СД. Напряжение с ЦАП передаётся на анод вакуумного фотодиода. В режиме измерения производной фототока к напряжению на аноде с помощью сумматора СУМ дополнительно примешивается сигнал внутреннего генератора СД. Сигнал тока в вакуумном фотодиоде, снимаемый с фотокатода, преобразуется и усиливается с помощью преобразователя ток-напряжение ПТН1. Блок подстройки амплитуды и фазы ПАиФ примешивает к сигналу тока фотодиода синусоидальный сигнал регулируемой амплитуды и фазы. Данный блок предназначен для подавления паразитной переменной составляющей сигнала с фотокатода, обусловленной током смещения через ёмкость вакуумного фотодиода. Выход ПТН1 подключается в режиме измерения производной фототока к СД, а в режиме измерения фототока – к одному из каналов 16-разрядного аналого-цифрового преобразователя АЦП модели PCL-718. Второй канал АЦП регистрирует сигнал с опорного фотодиода, усиленный и преобразованный с помощью преобразователя ток-напряжение ПТН2. Данный АЦП является платой ввода-вывода и непосредственно располагается в корпусе электронно-вычислительной машины ЭВМ модели IBM PC Pentium. При измерениях квантовой эффективности в сильном электрическом поле, описанных в разделе 3.3, анод вакуумного фотодиода был непосредственно подсоединён к высоковольтному источнику напряжения ТВ-2.

Основные электронные узлы измерительного стенда, включая монохроматор, оптический прерыватель, блок регулировки температуры и синхронный детектор, управлялись ЭВМ через стандартные интерфейсы общения. В результате этого собранный стенд позволял проводить измерения в автоматизированном режиме. Процедура измерения спектров квантовой эффективности и энергетических распределений с помощью стенда будет подробно описана в следующих разделах данной главы.

### 2.3. Методика измерения спектров квантовой эффективности

Как уже было замечено в разделе 2.2, для измерений спектра квантовой эффективности  $QE(\hbar\omega)$  необходимо проводить нормировку спектра фототока в вакуумном фотодиоде  $J(\hbar\omega)$  на поток фотонов  $I(\hbar\omega)$ , попадающих на фотокатод. При испытании измерительного стенда выяснилось, что спектр  $QE(\hbar\omega)$ , определённый из проведённых в разные моменты времени независимых измерений  $I(\hbar\omega)$  и  $J(\hbar\omega)$ , обладает недостаточной точностью измерения. Причинами этого являются дрейф интенсивности лампы и плохая воспроизводимость  $I(\hbar\omega)$ , обусловленная необходимостью периодического демонтажа лампы с заменой на другой источник света. Поэтому была использована следующая процедура измерения  $QE(\hbar\omega)$ , независимая от долговременных изменений  $I(\hbar\omega)$ . Перед началом измерений на вакуумном фотодиоде устанавливалось тянущее напряжение величиной  $5\div 10$  В, соответствующее участку насыщения вольт-амперной характеристики фотодиода. С помощью монохроматора устанавливалась энергия фотонов  $\hbar\omega$ , соответствующая начальной точке спектра. Затем с помощью АЦП регистрировалось отношение одновременно измеряемых величин  $J$  и фототока опорного фотодиода  $J_{\text{ОФД}}$ . Для минимизации влияния смещения нуля усилителей в ПТН1 и ПТН2, а также темнового тока и тока утечки на точность измерений были приняты следующие меры. Каждая из величин  $J$  и  $J_{\text{ОФД}}$  определялась как разность сигналов, измеренных при открытом и перекрытом с помощью оптического прерывателя световом пучке. При этом ток утечки по корпусу вакуумного фотодиода был предварительно подавлен путём заземления охранного кольца. Измеряемая величина  $J/J_{\text{ОФД}}$  накапливалась до заданного соотношения сигнал/шум, обычно равного 0.5%, а затем следовал шаг по  $\hbar\omega$  и аналогичное измерение  $J/J_{\text{ОФД}}$ , включая перекрытие оптическим прерывателем светового пучка – таким образом проводилось измерение спектра  $J(\hbar\omega)/J_{\text{ОФД}}(\hbar\omega)$ . Итоговый спектр  $J(\hbar\omega)/J_{\text{ОФД}}(\hbar\omega)$  представляет собой результат сшивки нескольких спектров,

измеренных для разных светофильтров, использующихся для подавления рассеянного света. Величина  $J(\hbar\omega)$  связана с потоком фотонов  $I_n(\hbar\omega)$  на входной щели монохроматора, соотношением:

$$J(\hbar\omega) = e \cdot QE(\hbar\omega) \cdot S_1(\hbar\omega) \cdot I_n(\hbar\omega) \quad (7),$$

где  $S_1(\hbar\omega)$  – спектральная функция основного канала монохроматора. Поскольку спектр  $J_{\text{ОФД}}(\hbar\omega)$  определяется аналогичным (7) выражением:  $J_{\text{ОФД}}(\hbar\omega) = e \cdot QE_{\text{ОФД}}(\hbar\omega) \cdot S_2(\hbar\omega) \cdot I_n(\hbar\omega)$ , где  $QE_{\text{ОФД}}(\hbar\omega)$  – спектр квантовой эффективности опорного фотодиода,  $S_2(\hbar\omega)$  – спектральная функция опорного канала монохроматора, то ясно, что измеряемый спектр  $J(\hbar\omega)/J_{\text{ОФД}}(\hbar\omega)$  определяется только соотношением квантовых эффективностей и спектральных функций монохроматора и не зависит от изменений интенсивности лампы. Аналогичным образом была измерена зависимость  $J_K(\hbar\omega)/J_{\text{ОФД}}(\hbar\omega)$  после замены вакуумного фотодиода на калиброванный фотодиод с известным спектром квантовой эффективности  $QE_K(\hbar\omega)$  ( $J_K(\hbar\omega)$  – спектр фототока калиброванного фотодиода). Спектр квантовой эффективности  $QE(\hbar\omega)$  определялся из измеренных спектров  $J(\hbar\omega)/J_{\text{ОФД}}(\hbar\omega)$  и  $J_K(\hbar\omega)/J_{\text{ОФД}}(\hbar\omega)$  с помощью выражения

$$QE(\hbar\omega) = QE_K(\hbar\omega) \cdot \frac{J(\hbar\omega)/J_{\text{ОФД}}(\hbar\omega)}{J_K(\hbar\omega)/J_{\text{ОФД}}(\hbar\omega)} \quad (8).$$

Спектральное разрешение, необходимое для измерения спектра  $QE(\hbar\omega)$ , определялось из следующих соображений. Экспериментально было установлено, что наиболее чувствительными к выбору спектрального разрешения являются крутые участки спектра, соответствующие краю межзонного поглощения и порогу внешнего фотоэффекта. Форма спектра в данных участках уширялась с увеличением спектральной ширины щели монохроматора, начиная с 4 мэВ для  $p^+$ -GaAs(Cs,O)- и 20 мэВ для  $p$ -GaN(Cs,O)-фотокатодов. Эти величины и были приняты как рабочие спектральные разрешения для проведения измерений, поскольку более малые разрешения не изменяли форму спектра  $QE(\hbar\omega)$ , но ухудшали соотношение

сигнал/шум из-за проигрыша в интенсивности света. Для измерения остальных, более гладких участков спектра  $QE(\hbar\omega)$   $p^+$ -GaAs(Cs,O)- и  $p$ -GaN(Cs,O)-фотокатодов, оказалось достаточным разрешение 10 мэВ и 50 мэВ соответственно.

В завершение раздела следует отметить ещё две особенности измерения спектров квантовой эффективности. Во-первых, было экспериментально установлено, что крутизна формы спектра  $QE(\hbar\omega)$  в области порога внешнего фотоэффекта оказалась чувствительной к пятнистости работы выхода на поверхности фотокатода. Для подавления этого эффекта на некоторых фотокатодах с большой неоднородностью поверхности размер светового пятна был выбран не более 3 мм. Во-вторых, при измерениях спектра  $QE(\hbar\omega)$  в сильных электрических полях был учтён эффект ионно-стимулированной деградации фотокатода [93]. Данный эффект обусловлен бомбардировкой поверхности фотокатода атомами остаточного газа в фотодиоде, которые прежде были адсорбированы на аноде, а затем ионизовались фотоэлектронами, разогнанными электрическим полем и достигнувшими анода. Для подавления этого эффекта рабочая плотность фототока в вакуумных фотодиодах была ограничена значением  $10^{-9}$  А/мм<sup>2</sup>, что соответствует пренебрежимо малой скорости деградации фотокатода: менее 1%/ч при используемых напряжениях на фотодиоде 100÷1600 В.

#### **2.4. Методика измерения энергетических распределений эмитированных электронов**

Измерение производной фототока как функции запирающего напряжения на фотодиоде, необходимой для определения энергетического распределения эмитированных электронов, проводилось с помощью методики аппаратного дифференцирования сигнала. Как было установлено опытным путём, методика аппаратного дифференцирования обеспечивает в большинстве случаев более высокую, по сравнению с численным

дифференцированием, точность измерений энергетического распределения фотоэлектронов, поэтому применение данной методики является более удобным. При применении данной методики на анод фотодиода подаётся сумма постоянного запирающего напряжения, управляемого ЦАП, и синусоидального сигнала малой амплитуды от генератора с частотой  $\nu$ , лежащей в диапазоне 70÷240 Гц. Как следует из разложения сигнала фототока в ряд Тейлора, частотный спектр сигнала фототока в этом случае представляет собой набор гармоник с частотами, кратными  $\nu$ , а амплитуда  $n$ -ой гармоники оказывается пропорциональной  $d^n J/dU^n$  с точностью до производных высшего порядка. При измерении энергетического распределения фотоэлектронов с помощью синхронного детектора производилось измерение амплитуды первой гармоники. В начале процедуры измерения перекрывался световой поток и синхронным детектором определялась фаза сигнала, образованного током смещения через ёмкость вакуумного фотодиода. С помощью блока ПАиФ ток смещения существенно подавлялся, что позволяло проводить дальнейшие измерения в более чувствительном режиме работы СД. Затем фаза детектирования синхронного детектора изменялась на  $90^\circ$ , т.е. на величину отклонения фазы сигнала тока смещения через ёмкость от фазы производной фототока, и происходил основной процесс измерений. Для повышения точности измерений и нивелирования дрейфа интенсивности света, измерения проводились с опорным каналом. С помощью компьютера регистрировалось отношение измеряемых величин амплитуды первой гармоники фототока в вакуумном фотодиоде и фототока в опорном фотодиоде как функция напряжения, задаваемого ЦАП. Как и в случае измерения спектра  $QE(\hbar\omega)$ , для минимизации влияния смещения нуля каждая из измеряемых величин определялась как разность сигналов, измеренных при открытом и перекрытом с помощью оптического прерывателя световом пучке. В каждой точке измеряемой зависимости производилось накопление сигнала отношения до достижения заданной точности 0.5%. Измеренная зависимость

соответствовала ЭР фотоэлектронов. Аналогичным образом проводились измерения производной ЭР. При этом синхронным детектором производилось измерение второй гармоники, а фаза детектирования оставалась неизменной.

Привязка шкалы напряжений измеряемых ЭР к шкале кинетической энергии эмитированных электронов в вакууме и к шкале энергии электронов в полупроводнике осуществлялась следующим образом. Измеряемые ЭР представляют собой распределения электронов по компоненте кинетической энергии  $\mathcal{E}_{\parallel}$ , которая связана с задаваемым ЦАП напряжением  $U$  соотношением  $\mathcal{E}_{\parallel} = e \cdot (U + \Delta\Phi)$ . Однако величина  $\Delta\Phi$  является плоховоспроизводимой от фотодиода к фотодиоду, зависит от трудноконтролируемых деталей приготовления поверхности катода и анода, и поэтому она заранее известна лишь с большой погрешностью  $1 \div 2$  В. Ввиду этого переход от шкалы напряжений к шкале кинетических энергий проводился путём точного измерения положения уровня вакуума  $E_{vac}$ , принимаемого за нуль шкалы кинетической энергии. Положение  $E_{vac}$  определялось по положению низкоэнергетического фронта в ЭР, измеренного при наименьшей энергии фотонов. Экспериментально было установлено, что такое ЭР обладает наиболее резким фронтом. Положение фронта было измерено по положению максимумов в производной ЭР. Точность определения  $E_{vac}$  составляет  $3 \div 7$  мэВ для  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотодиодов и  $25 \div 35$  мэВ для  $p$ -GaN(Cs,O)-фотодиодов. Привязка шкалы напряжений к шкале энергий электронов в полупроводнике  $p^+$ -GaAs проводилась по положению высокоэнергетического крыла в ЭР, сформированного баллистическими электронами. Положение крыла было соотнесено со значением кинетической энергией баллистических электронов в полупроводнике, рассчитанным по известной энергии фотона, законам дисперсии валентной зоны и зоны проводимости, и, таким образом, определено положение  $E_c$  в ЭР. Детали этой методики подробно описаны в

[53,94]. Точность определения положения  $E_c$  составляла  $7 \div 12$  мэВ. Методика определения положения  $E_c$  в ЭР электронов, эмитированных из p-GaN(Cs,O), изложена в разделе 4.2.

Энергетическое разрешение измеряемых ЭР зависит от амплитуды модулирующего напряжения и от инструментального разрешения энергоанализатора. Экспериментально было установлено, что наиболее чувствительными к амплитуде модулирующего напряжения являются участки ЭР вблизи  $E_{vac}$ . Форма этих участков в ЭР электронов, эмитированных из  $p^+$ -GaAs(Cs,O) и p-GaN(Cs,O), оставалась неизменной при увеличении амплитуды модулирующего напряжения вплоть до 3 мэВ и 20 мэВ соответственно. Эти величины и были выбраны в качестве рабочих значений амплитуды модулирующего напряжения, при которых определяющую роль играет инструментальное разрешение энергоанализатора.

Основными факторами, определяющими инструментальное разрешение энергоанализатора, являются отражение электронов от поверхности анода, а также неоднородность электрического поля в вакуумном промежутке между электродами. Отражение электронов от поверхности металлического анода приводит к тому, что функция пропускания анода  $T(\mathcal{E}_{\parallel}^*)$  отличается от функции Хевисайда, и, как следствие, измеряемое распределение уширяется и сдвигается в низкоэнергетическую область относительно истинного распределения. Однако в экспериментальных [95] и теоретических [96] работах показано, что коэффициент отражения электронов с энергиями  $< 1$  эВ от атомарно-чистой поверхности металлов является слабой функцией энергии и не превышает  $5 \div 10\%$ . Таким образом, эффект отражения электронов от поверхности анода, по-видимому, не приводит к существенному искажению аппаратной функции анализатора, хотя, вероятно, и является лимитирующим фактором в достижении максимального энергетического разрешения спектрометра. Неоднородность электрического поля в вакуумном промежутке главным

образом обуславливается пятнистостью поверхностного потенциала катода и анода, а также зернистостью сетки, служащей анодом в p-GaN(Cs,O)-фотодиоде. Для подавления влияния неоднородности электрических полей размер светового пятна на фотокатоде выбирался не более 2 мм. Как было экспериментально установлено, увеличение размера пятна более 2 мм приводит к уширению формы ЭР в большинстве фотодиодов. Экспериментальную оценку энергетического разрешения анализатора можно провести по минимальным размерам деталей в измеряемых ЭР. Измеренные при минимальных энергиях фотонов ЭР электронов, эмитированных из p<sup>+</sup>-GaAs(Cs,O) и p-GaN(Cs,O), имели форму пика с шириной на полувысоте 25÷30 мэВ и 55÷70 мэВ соответственно. Этот результат свидетельствует о том, что лучшее энергетическое разрешение спектрометра в данных фотодиодах не больше 25 мэВ и 55 мэВ. Бóльшая для p-GaN(Cs,O)-фотодиода ширина, связана, по-видимому, с влиянием зернистости сеточного анода на неоднородность электрического поля в вакуумном промежутке данного фотодиода.

В завершение раздела следует отметить, что немаловажным фактором, приводящим к искажению формы измеряемых ЭР эмитированных электронов, было влияние объёмного заряда в вакуумном промежутке фотодиода. Искажения минимизировались путём уменьшения плотности фототока в фотодиоде. Как было установлено, данный эффект пренебрежимо мал при плотностях тока  $< 10^{-8}$  А / мм<sup>2</sup> в исследуемых фотодиодах.

### **Глава 3. Исследование фотоэмиссии электронов из поверхностных состояний границы раздела $p^+$ -GaAs(Cs,O)-вакуум**

В данной главе выполнено исследование фотоэмиссии электронов из заполненных ПС границы раздела  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-вакуум и изучена возможность её использования для определения работы выхода  $p^+$ -GaAs(Cs,O) с ОЭС. В разделе 3.1 установлено, что измерение спектра квантовой эффективности  $QE(\hbar\omega)$  при температуре кипения жидкого азота позволяет зарегистрировать новый канал эмиссии, не связанный с межзонными оптическими переходами в объёме полупроводника. Показано, что измерение ЭР позволяет идентифицировать данный канал как результат фотоэмиссии электронов из ПС. В разделе 3.2 проведён анализ температурной зависимости спектра  $QE(\hbar\omega)$ . С его помощью изучены основные механизмы формирования спектра  $QE(\hbar\omega)$  вблизи порога внешнего фотоэффекта и установлена возможность измерения работы выхода фотоэмиссионным методом. В разделе 3.3 проведён анализ спектра  $QE(\hbar\omega)$  в зависимости от внешнего электрического поля. Показано, что использование фотоэмиссии электронов из ПС позволяет проводить изучение эффекта Шоттки.

#### **3.1. Проявление вклада электронов, эмитированных из поверхностных состояний, в спектре квантовой эффективности**

Проведённый анализ работ [17,42,48] показал, что вклад электронов, эмитированных из ПС границы раздела  $p^+$ -GaAs(Cs,O) с ОЭС при комнатной температуре, в фотоэмиссию при энергиях фотонов  $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$  маскирован вкладом электронов, эмитированных из объёмных состояний валентной зоны. Причиной маскирования является недостаточная ширина спектрального диапазона, в котором можно наблюдать фотоэмиссию электронов из ПС. Этот спектральный диапазон ограничен, с одной стороны, порогом межзонных переходов, соответствующем  $\mathcal{E}_g$ , а с другой – работой

выхода поверхности  $\phi$ , соответствующей минимальной энергии перехода из заполненных состояний в вакуум. Как следует из энергетической диаграммы границы раздела  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-вакуум, представленной на рис. 1.1.1, спектральный диапазон, в котором эмиссия из ПС доминирует, будет тем шире, чем больше  $|\chi^*|$  – абсолютная величина ОЭС. Известно, что при уменьшении температуры  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода  $|\chi^*|$  увеличивается [97], поэтому удобно изучать фотоэмиссию электронов из ПС при низких температурах. При температуре жидкого азота 77 К значения границ спектрального диапазона, в котором доминирует эмиссия из ПС, можно определить из следующих соображений. Поскольку уровень Ферми в объёме полупроводника при концентрациях дырок  $p=6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  с точностью 50 мэВ совпадает с потолком валентной зоны  $E_v$  [1], то  $\phi \approx \epsilon_g - |\chi^*|$ . Ширина запрещённой зоны нелегированного GaAs при температуре жидкого азота равна 1.51 эВ [98], а её сужение, вызванное легированием до  $p=6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , составляет примерно 10 мэВ [99]. Компилируя эти данные, получим  $\epsilon_g = 1.50$  эВ. Так как значение  $|\chi^*|$  для оптимально активированного  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода составляет 0.25-0.35 эВ [97], то оценочно величина работы выхода равна  $\phi = 1.1-1.3$  эВ.

Для определения возможности изучения фотоэмиссии электронов из ПС был измерен спектр квантовой эффективности  $QE(\hbar\omega)$  при температуре жидкого азота, представленный на рис. 3.1.1. Участок спектра при  $\hbar\omega > \epsilon_g$  обусловлен, в основном, фотоэмиссией электронов из состояний валентной зоны в объёме GaAs. Падение сигнала  $QE(\hbar\omega)$  при  $\hbar\omega < 1.50$  эВ вызвано уменьшением коэффициента  $\alpha(\hbar\omega)$  оптического поглощения  $p^+$ -GaAs. В отсутствие других каналов фотоэмиссии, кроме эмиссии электронов из состояний валентной зоны, форма спектра  $QE(\hbar\omega)$  должна примерно совпадать с формой  $\alpha(\hbar\omega)$  [1]. Известно, что при низких температурах форма

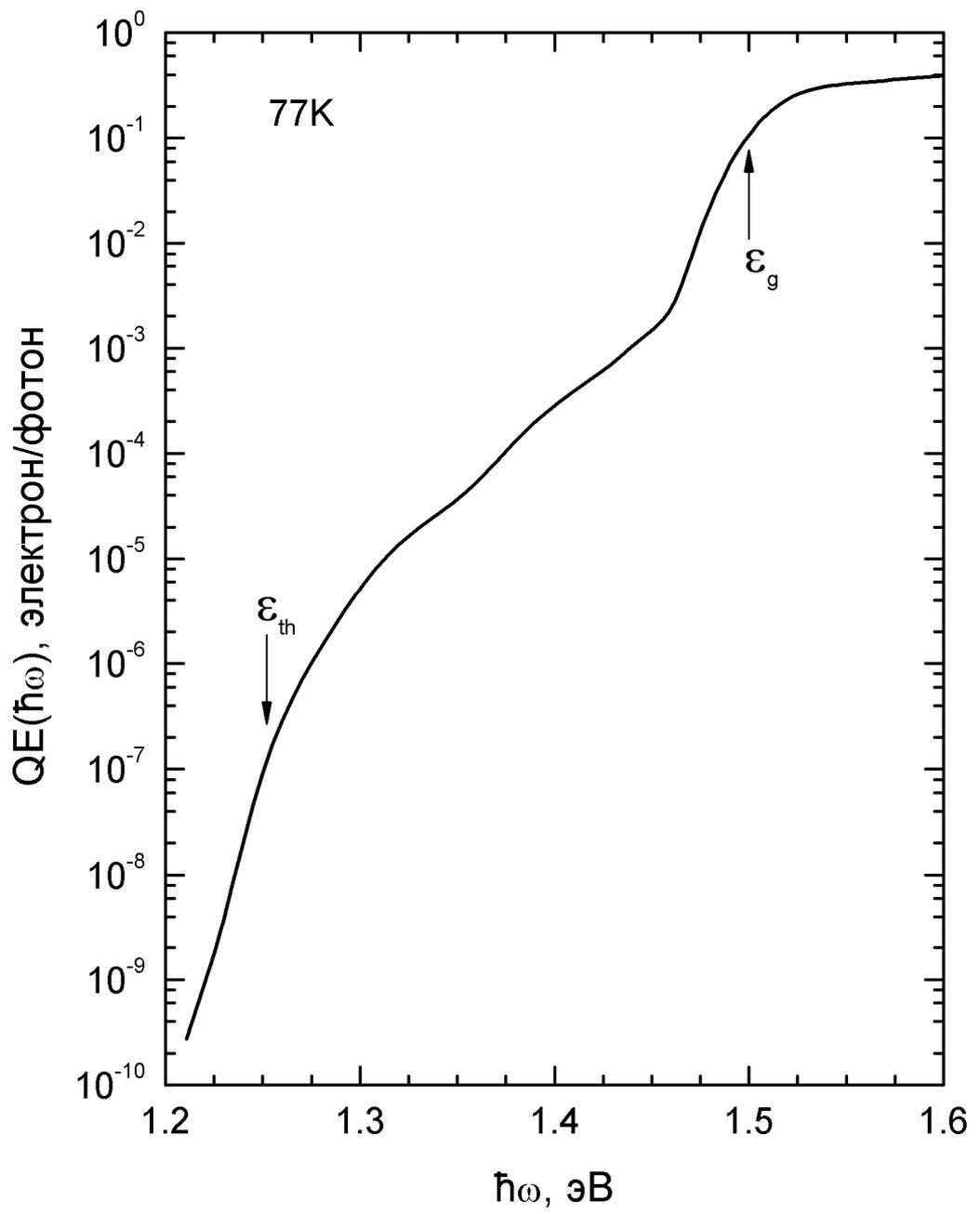


Рис. 3.1.1. Спектр  $QE(\hbar\omega)$   $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода.

хвоста поглощения в  $p^+$ -GaAs близка к экспоненциальной [100]. Из рис. 3.1.1 следует, что при  $\hbar\omega < 1.48$  эВ выходит на экспоненту с энергетическим параметром с  $\theta_1 = 9$  мэВ, характерным для экспоненциального хвоста объёмного поглощения в  $p^+$ -GaAs [100]. Экспоненциальное уменьшение  $QE(\hbar\omega)$  прерывается при энергии фотона  $\hbar\omega \cong 1.45$  эВ. При  $\hbar\omega \leq 1.45$  эВ падение  $QE(\hbar\omega)$  замедляется с уменьшением энергии фотона и выходит на экспоненциальный участок с меньшим наклоном ( $\theta_2 = 28$  мэВ), простирающийся до  $\hbar\omega \cong 1.30$  эВ, что свидетельствует о доминировании нового канала фотоэмиссии. Необходимо отметить, что небольшие отклонения  $QE(\hbar\omega)$  от экспоненциальной формы в данном спектральном диапазоне обусловлены интерференцией света в фотокатодной гетероструктуре и не связаны с оптическими переходами из квазидискретных ПС. Это было установлено путём измерения пропускания света фотокатодом. При дальнейшем уменьшении энергии фотона падение  $QE(\hbar\omega)$  вновь ускоряется. Удалось измерить фотоэмиссионный ток вплоть до  $\hbar\omega \cong 1.20$  эВ, что близко к оценочному значению работы выхода. При  $\hbar\omega \leq 1.25$  эВ форма спектра  $QE(\hbar\omega)$  хорошо описывается экспонентой с энергетическим параметром  $\theta_3 = 6$  мэВ. Ускорение падения  $QE(\hbar\omega)$ , по-видимому, связано с достижением порога внешнего фотоэффекта. Данный порог соответствует энергетическому расстоянию между уровнем вакуума  $E_{vac}$  и положением высокоэнергетической границы спектра заполненных состояний. Из рисунка видно, что порог внешнего фотоэффекта  $\mathcal{E}_{th}$  лежит в интервале энергий  $1.24 \div 1.28$  эВ.

Наблюдаемый канал фотоэмиссии в спектре  $QE(\hbar\omega)$   $p^+$ -GaAs(Cs,O), доминирующий при  $\hbar\omega \leq 1.45$  эВ, вообще говоря, может быть вызван фотоэмиссией электронов как из состояний запрещённой зоны, так и из состояний валентной зоны. Оптические переходы электронов из валентной зоны при  $\hbar\omega \leq 1.45$  эВ могут быть обусловлены или электропоглощением в поверхностной области пространственного заряда, или туннелированием

электронов из объёма полупроводника в вакуум. Разрешить данную дилемму и уточнить природу наблюдаемого канала фотоэмиссии удаётся путём анализа зависимости энергии баллистических фотоэлектронов от энергии фотонов. Скорость изменения энергии баллистических электронов зависит от природы их начальных состояний. Причина тому заключается в локализации состояний запрещённой зоны в одном или трёх измерениях, тогда как объёмные состояния валентной зоны являются делокализованными. Локализация начальных состояний влияет на их закон дисперсии, что при поглощении фотона приводит к различным соотношениям кинетических энергий между образующимися дыркой и электроном.

Оптический переход электронов из объёмных состояний валентной зоны сопровождается условием сохранения импульса, и в приближении эффективной массы избыток энергии фотона над  $\mathcal{E}_g$  распределяется на кинетические энергии электрона и дырки обратно пропорционально их массе. Как следует из формулы (2), приведённой в разделе 1.2, в этом случае изменение кинетической энергии  $\Delta\mathcal{E}_{\text{bal}}$  рождённого электрона связано с изменением энергии фотона  $\Delta\hbar\omega$  соотношением

$$\Delta\mathcal{E}_{\text{bal}} = \Delta\hbar\omega \cdot \frac{1}{1 + m_e / m_h} \quad (9).$$

Экспериментальное исследование баллистических электронов, эмитированных из валентной зоны  $p^+$ -GaAs(Cs,O) при температуре 77 К, показало [94,101], что зависимость их энергии от энергии фотона удовлетворительно описывается линейной функцией, что подтверждает применимость соотношения (9). При этом  $\Delta\mathcal{E}_{\text{bal}} = \gamma \cdot \Delta\hbar\omega$ , где  $\gamma$  равно 0.92 и 0.54 для электронов, фотовозбуждённых из зон тяжёлых и лёгких дырок соответственно [101].

В случае фотоэмиссии электронов из локализованных состояний запрещённой зоны, которые могут быть как объёмными, так и поверхностными, энергия фотона полностью передаётся фотоэлектрону, и

изменение кинетической энергии  $\Delta\mathcal{E}_{\text{bal}}$  рождённого электрона связано с изменением энергии  $\Delta\hbar\omega$  соотношением  $\Delta\mathcal{E}_{\text{bal}} = \Delta\hbar\omega$ .

Отдельного рассмотрения заслуживает оптический переход из состояний двумерной поверхностной зоны, которые также могут существовать в  $p^+$ -GaAs(Cs,O). В этом случае сохраняется тангенциальная компонента импульса, а избыточная энергия фотона частично затрачивается на разгон дырки в тангенциальном направлении и частично передаётся электрону. Тем не менее, приращение компоненты кинетической энергии, связанной с движением баллистических электронов вдоль нормали к поверхности, равно увеличению энергии фотона и определяется тем же соотношением, как и в случае переходов из локализованных состояний:  $\Delta\mathcal{E}_{\text{bal}} = \Delta\hbar\omega$ . Таким образом, измерив наклон зависимости  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$  баллистических фотоэлектронов, можно ответить на вопрос: являются ли начальные состояния фотоэлектронов объёмными состояниями валентной зоны, или нет.

Для выяснения этого вопроса и проведения анализа зависимости  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$  были измерены ЭР электронов, эмитированных из  $p^+$ -GaAs(Cs,O) при различных энергиях фотонов. Измеренные ЭР представлены на рис. 3.1.2. Для удобства сравнения ЭР нормированы на максимум сигнала. В области энергий фотонов 1.46÷1.54 эВ ЭР, образованные фотоэмиссией электронов из валентной зоны, повторяют друг друга. Такое поведение соответствует известным представлениям о фотоэмиссии. Энергетические распределения в данной спектральной области сформированы термализованными электронами и изучены в ряде работ [23,24,53]. Экспоненциальное крыло в высокоэнергетической части ЭР соответствует хвосту больцмановского распределения электронов, термализованных в объёме  $p^+$ -GaAs. Участок ЭР  $\mathcal{E}_{\parallel} \leq E_c$  сформирован электронами, эмитированными из зоны размерного квантования в области пространственного заряда  $p^+$ -GaAs. Пик вблизи  $E_c$

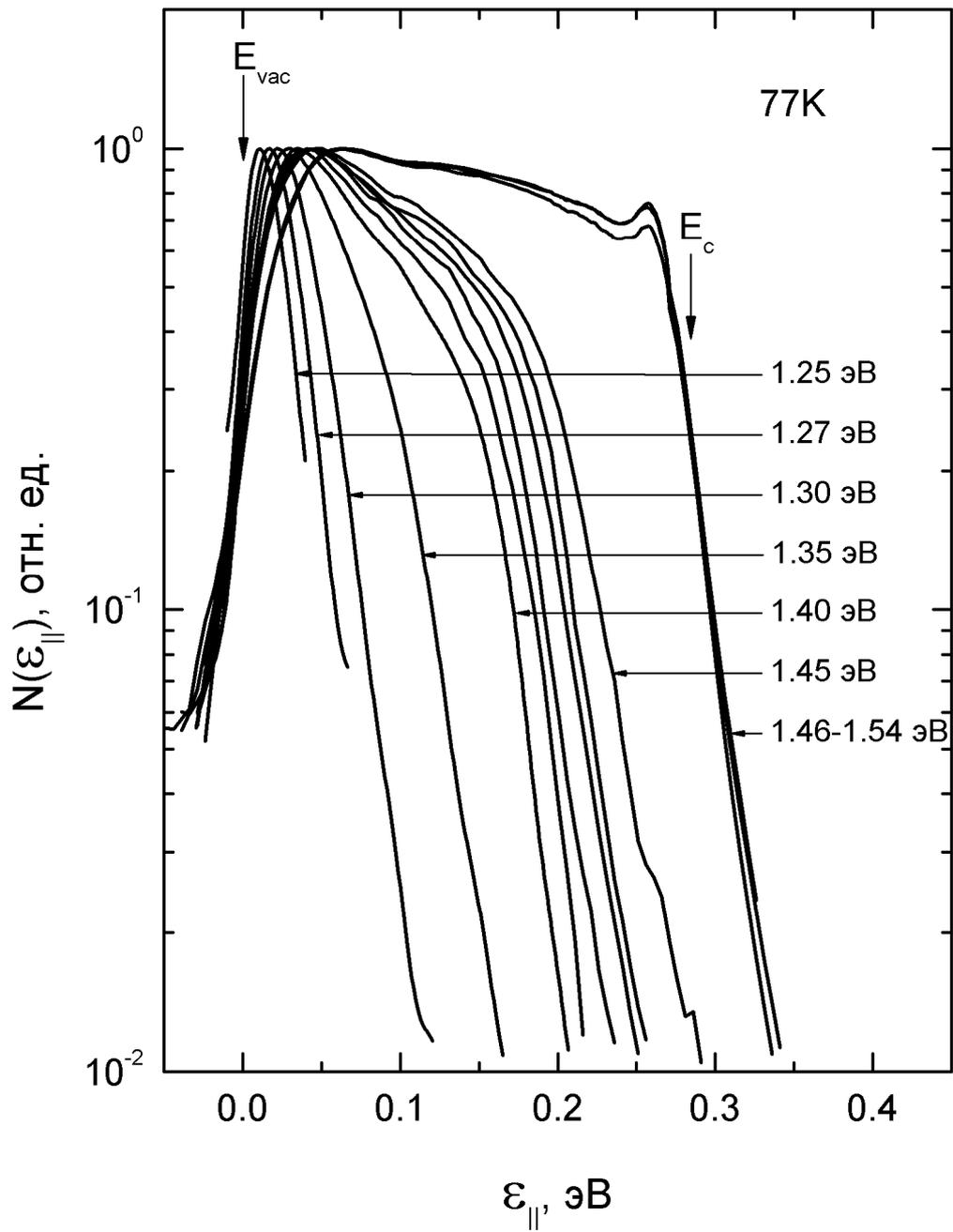


Рис. 3.1.2. Энергетические распределения электронов, эмитированных из p<sup>+</sup>-GaAs (Cs,O) в вакуум, для различных энергий фотона.

соответствует каналу эмиссии электронов с сохранением тангенциальной компоненты импульса, а остальная часть ЭР – электронам, эмитированным с рассеянием как по импульсу, так и по энергии. При уменьшении энергии фотона с 1.46 эВ до 1.45 эВ происходит качественное изменение формы ЭР. Дальнейшее уменьшение энергии фотона приводит к смещению высокоэнергетического крыла распределения в низкоэнергетическую область. Такая трансформация ЭР свидетельствует о наличии значительного числа фотоэлектронов, не успевших термализоваться перед выходом в вакуум. При этом положение высокоэнергетического крыла энергетического распределения соответствует порогу эмиссии баллистических электронов, а смещение крыла равно изменению их энергии.

Энергии баллистических электронов были определены с помощью вычисления производной ЭР. Примеры производных ЭР, вычисленных методом полиномиальной аппроксимации, продемонстрированы на рис. 3.1.3а. Особенности с максимальной энергией в производных ЭР соответствуют положению порога баллистической эмиссии электронов. Данные особенности наблюдаются в производных ЭР, измеренных в спектральном диапазоне 1.30÷1.45 эВ. Природа дополнительных особенностей, наблюдаемых на рис. 3.1.3а, остаётся не ясной. Естественно предположить, что они могут быть вызваны сложной картиной механизмов рассеяния фотоэлектронов. Кинетическая энергия баллистических электронов  $\mathcal{E}_{\text{bal}}$  в вакууме была определена по положению пиков в производной ЭР за вычетом фоновой составляющей. Найденные энергии  $\mathcal{E}_{\text{bal}}$  в зависимости от энергий фотонов показаны на рис. 3.1.3б. Данная зависимость была аппроксимирована с помощью метода наименьших квадратов линейной функцией  $f(\hbar\omega) = \gamma \cdot (\hbar\omega - \mathcal{E}_{\text{th}})$ , где  $\gamma$  и  $\mathcal{E}_{\text{th}}$  – параметры аппроксимации. На рисунке видно, что построенная зависимость  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$  хорошо описывается линейной функцией. Полученное значение наклона

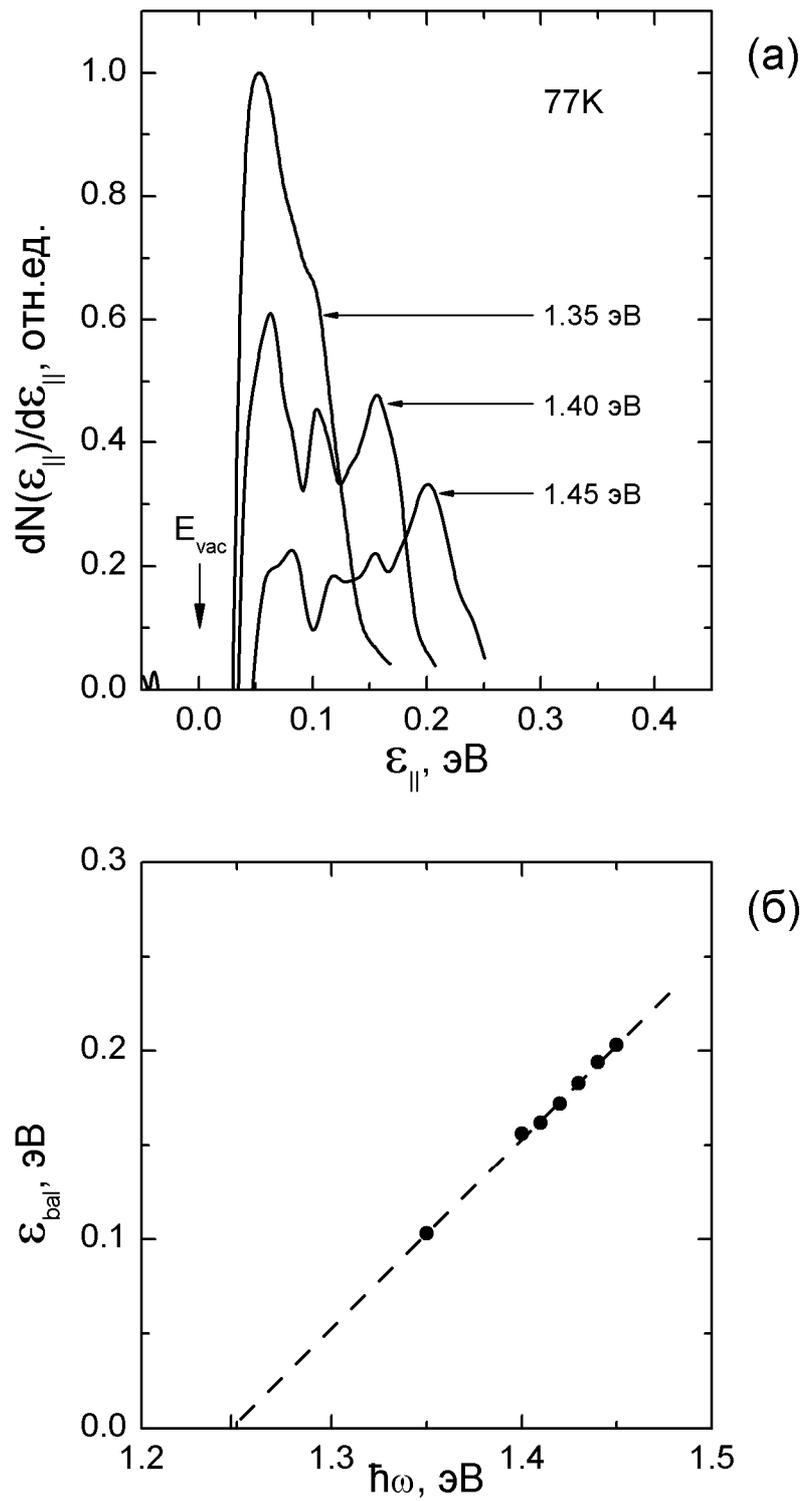


Рис. 3.1.3. Фотоэмиссия электронов из  $p^+$ -GaAs(Cs,O) при  $\hbar\omega < \epsilon_g$ :

(а) – производная ЭР для различных энергий фотона;

(б) – зависимость энергии баллистических электронов от энергии

фотона. Штриховая линия – аппроксимация функцией  $f(\hbar\omega) = \gamma \cdot (\hbar\omega - \epsilon_{th})$ .

$\gamma = 1.00 \pm 0.01$  доказывает тот факт, что фотоэлектроны при  $\hbar\omega \leq 1.45$  эВ эмитируются из состояний в запрещённой зоне GaAs. Такими состояниями могут быть, вообще говоря, как ПС, так и объёмные состояния, индуцированные дефектами кристаллической структуры. Проведём сравнительную оценку плотности состояний обоих типов. Исследуемые эпитаксиальные слои  $p^+$ -GaAs, легированные цинком и выращенные по современным технологиям, обладают низкой плотностью дефектов. Электронные состояния, индуцируемые данными дефектами, не обнаруживаются известными методами. Как следует из экспериментальных данных, полученных с помощью спектроскопии фотолюминисценции и эффекта Холла [102], данные состояния начинают проявлять себя при концентрации дырок больше  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Поэтому число  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  может являться оценкой сверху плотности объёмных состояний в исследуемых слоях GaAs. Как следует из энергетической диаграммы, представленной на рис. 1.1.1, положение  $E_f$  в объёме  $p^+$ -GaAs близко к  $E_v$ , и вклад объёмных состояний в фотоэмиссию при  $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$  обеспечивается состояниями, расположенными в поверхностной ОПЗ. Поскольку толщина ОПЗ  $p^+$ -GaAs составляет величину порядка 10 нм [47], то плотность объёмных состояний в ОПЗ не более  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Плотность ПС может быть оценена по плотности атомов активирующего покрытия  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ , что как минимум на два порядка превышает плотность объёмных состояний. Поэтому доминирующим типом состояний, формирующим фотоэмиссию электронов при  $\hbar\omega \leq 1.45$  эВ, являются ПС границы раздела  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-вакуум. Параметр линейной аппроксимации  $\mathcal{E}_{th}$  соответствует минимальной энергии фотона, при которой возможна эмиссия баллистических электронов из ПС, и поэтому имеет тот же физический смысл, что и введённая ранее энергия  $\mathcal{E}_{th}$  порога фотоэффекта. Путём анализа ЭР значение  $\mathcal{E}_{th}$  было уточнено:  $1.25 \pm 0.01$  эВ.

Таким образом, установлено, что наблюдаемый канал фотоэмиссии, доминирующий при  $\hbar\omega \leq 1.45$  эВ, обусловлен фотоэмиссией электронов из ПС. Однако вопрос о возможности измерения работы выхода фотоэмиссионным методом остаётся пока неизученным. Действительно, было бы преждевременно утверждать, что порог фотоэмиссии совпадает с работой выхода, так как не ясно, простирается ли энергетический спектр заполненных ПС вплоть до  $E_f$ , и каковы механизмы формирования спектра  $QE(\hbar\omega)$  вблизи порога фотоэмиссии. Выяснению этих вопросов посвящён следующий раздел.

### **3.2. Механизмы формирования спектра квантовой эффективности фотоэмиссии электронов из поверхностных состояний**

В отсутствие дополнительных каналов фотоэмиссии порог внешнего фотоэффекта сформирован высокоэнергетической границей спектра заполненных ПС. Спектр заполненных ПС является произведением плотности распределения ПС и функции распределения Ферми. Форма высокоэнергетической границы спектра зависит от того, насколько сильно изменяется плотность распределения ПС в окрестности  $E_f$ . Если плотность распределения ПС изменяется плавно, то форма границы совпадает с экспоненциальным хвостом распределения Ферми. В случае резкого изменения плотности распределения ПС форма границы определяется высокоэнергетическим профилем плотности ПС. Также на форму спектра  $QE(\hbar\omega)$  вблизи порога внешнего фотоэффекта могут влиять незаполненные ПС в запрещённой зоне  $p^+$ -GaAs(Cs,O). Наличие незаполненных ПС стимулирует поглощение электронами фононов, что в свою очередь делает возможными фотоэмиссионные переходы в спектральной области  $\hbar\omega < \phi$ . Степень влияния изложенных механизмов формирования спектра  $QE(\hbar\omega)$  зависит от температуры, поэтому представляет интерес изучение температурной зависимости спектра  $QE(\hbar\omega)$   $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода.

Измеренные в диапазоне температур  $T = 77 \div 300$  К спектры  $QE(\hbar\omega)$  показаны на рис. 3.2.1. Для удобства восприятия на рисунке представлены семь из девяти измеренных спектров. В спектральной области  $\hbar\omega > 1.55$  эВ, где доминирует фотоэмиссия электронов из валентной зоны, квантовая эффективность фотокатода уменьшается с повышением температуры. Данный эффект обусловлен, по-видимому, уменьшением величины ОЭС, что подтверждается уменьшением ширины ЭР эмитированных в вакуум электронов, измеренных в данной спектральной области. Как видно на рис. 3.2.1, при увеличении температуры экспоненциальный участок в диапазоне значений  $QE \ 2 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-1}$ , соответствующий краю межзонного поглощения, смещается в сторону меньших энергий фотонов. Смещение края вызвано известным эффектом уменьшения ширины запрещённой зоны GaAs с увеличением температуры [103]. Данное смещение приводит к маскированию плеча в спектре  $QE(\hbar\omega)$ , наблюдаемого в диапазоне значений  $QE \ 10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-3}$ , что затрудняет выделение вклада фотоэмиссии электронов из ПС границы раздела  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-вакуум при температурах выше 183 К. Заметные «гребни», наблюдаемые в измеренных спектрах, вызваны, как уже указывалось выше, влиянием интерференции света в гетероструктуре фотокатода. В диапазоне значений  $QE$ , меньших чем  $10^{-5}$ , доминирует вклад электронов, эмитированных из ПС, во всём диапазоне температур. Это было установлено путём проведения измерений ЭР при температуре 300 К и обнаружения их трансформации при уменьшении энергии фотона. Трансформация ЭР, измеренных при 300 К, сходна с трансформацией ЭР, измеренных в разделе 3.1 для температуры 77 К. В диапазоне значений  $QE \ 10^{-6} \div 10^{-5}$  спектры  $QE(\hbar\omega)$ , образованные эмиссией электронов из ПС, сближаются друг к другу. Сближение свидетельствует о более слабой температурной зависимости порога внешнего фотоэффекта  $\mathcal{E}_{th}$ , чем зависимость  $\mathcal{E}_g(T)$ . В диапазоне значений  $QE < 10^{-6}$  измеренные кривые

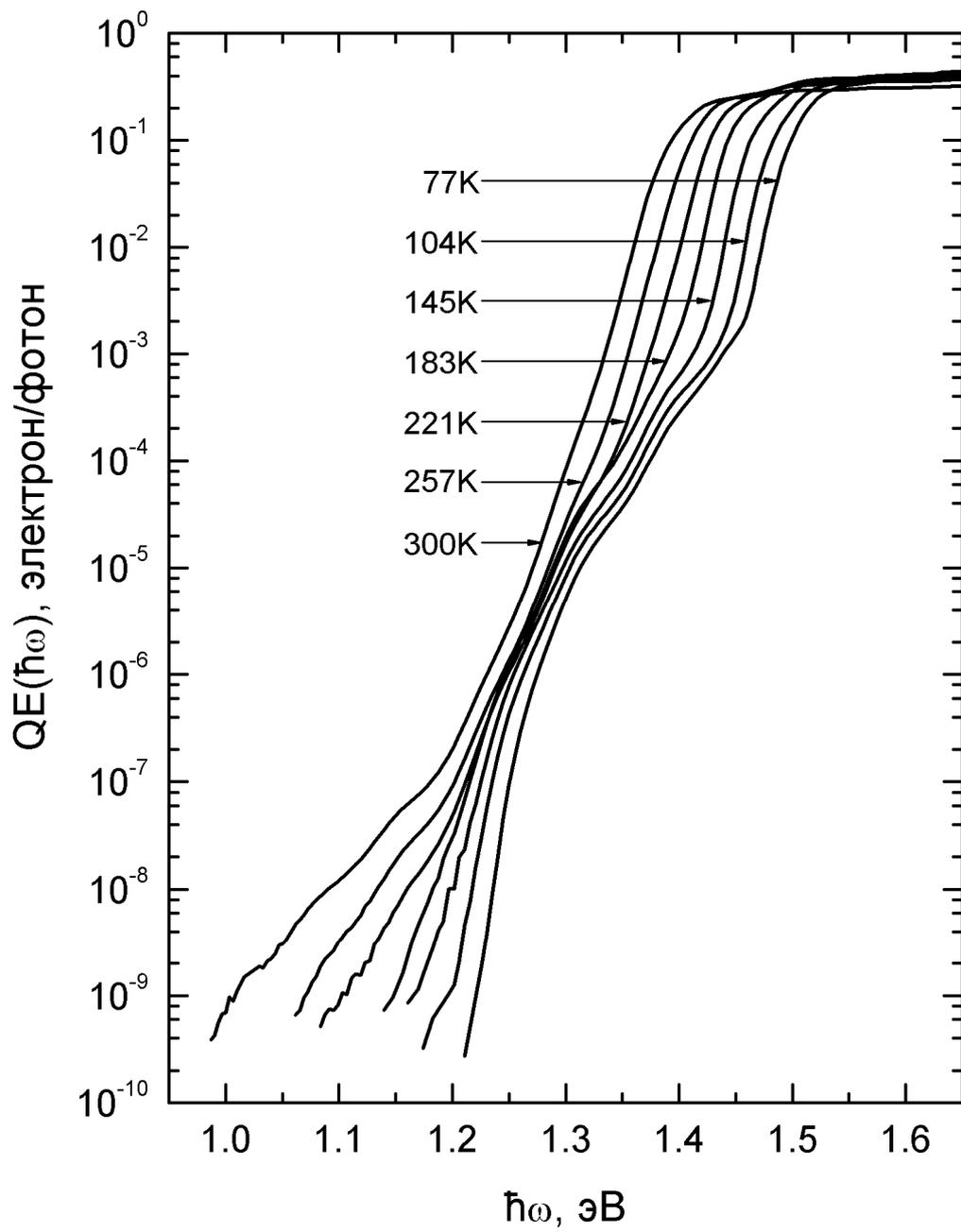


Рис. 3.2.1. Температурная зависимость спектра  $QE(\hbar\omega)$   $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода.

расходятся. Из рис. 3.2.1 следует, что с увеличением температуры уменьшается наклон  $QE(\hbar\omega)$  вблизи порога фотоэмиссии. Для установления природы данного эффекта измеренные спектры  $QE(\hbar\omega)$  в области порога фотоэмиссии при  $QE < 10^{-6}$  были аппроксимированы с помощью метода наименьших квадратов экспоненциальной функцией

$$QE(\hbar\omega) \propto e^{\frac{\hbar\omega}{\theta_{th}}},$$

где  $\theta_{th}$  – параметр аппроксимации. Качество аппроксимации продемонстрировано на рис. 3.2.2. На рис. 3.2.3 представлена зависимость параметра  $\theta_{th}$  от температуры. Погрешность  $\theta_{th}$  определена как доверительный 95%-ный интервал значений параметра аппроксимации. Из рис. 3.2.3 видно, что в диапазоне температур 77÷183 К значение  $\theta_{th}$  близко к тепловой энергии  $kT$ . Это свидетельствует о том, что в данном температурном диапазоне спектр  $QE(\hbar\omega)$  вблизи порога внешнего фотоэффекта сформирован электронами, эмитированными из экспоненциального хвоста распределения Ферми заполненных ПС. Данный факт в свою очередь означает, что в рассматриваемом диапазоне температур порог внешнего фотоэффекта совпадает с работой выхода фотокатода:  $\mathcal{E}_{th} = \phi$ . Небольшое систематическое отклонение  $\theta_{th}$  от  $kT$  свидетельствует, по-видимому, о некотором влиянии плотности распределения ПС на формирование спектра  $QE(\hbar\omega)$  вблизи порога фотоэмиссии. Так как отклонение происходит в сторону меньших значений, то плотность распределения ПС убывает окрестности  $E_f$  с увеличением энергии. В диапазоне температур 221÷300 К рост  $\theta_{th}(T)$  ускоряется, и его величина значительно превышает  $kT$ , что указывает на включение дополнительного канала фотоэмиссии, приводящего к дополнительному размытию формы спектра  $QE(\hbar\omega)$  вблизи порога внешнего фотоэффекта. За исключением оптических переходов из хвоста распределения Ферми заполненных состояний, вклад в фотоэмиссию в спектральной области  $\hbar\omega < \phi$  может быть

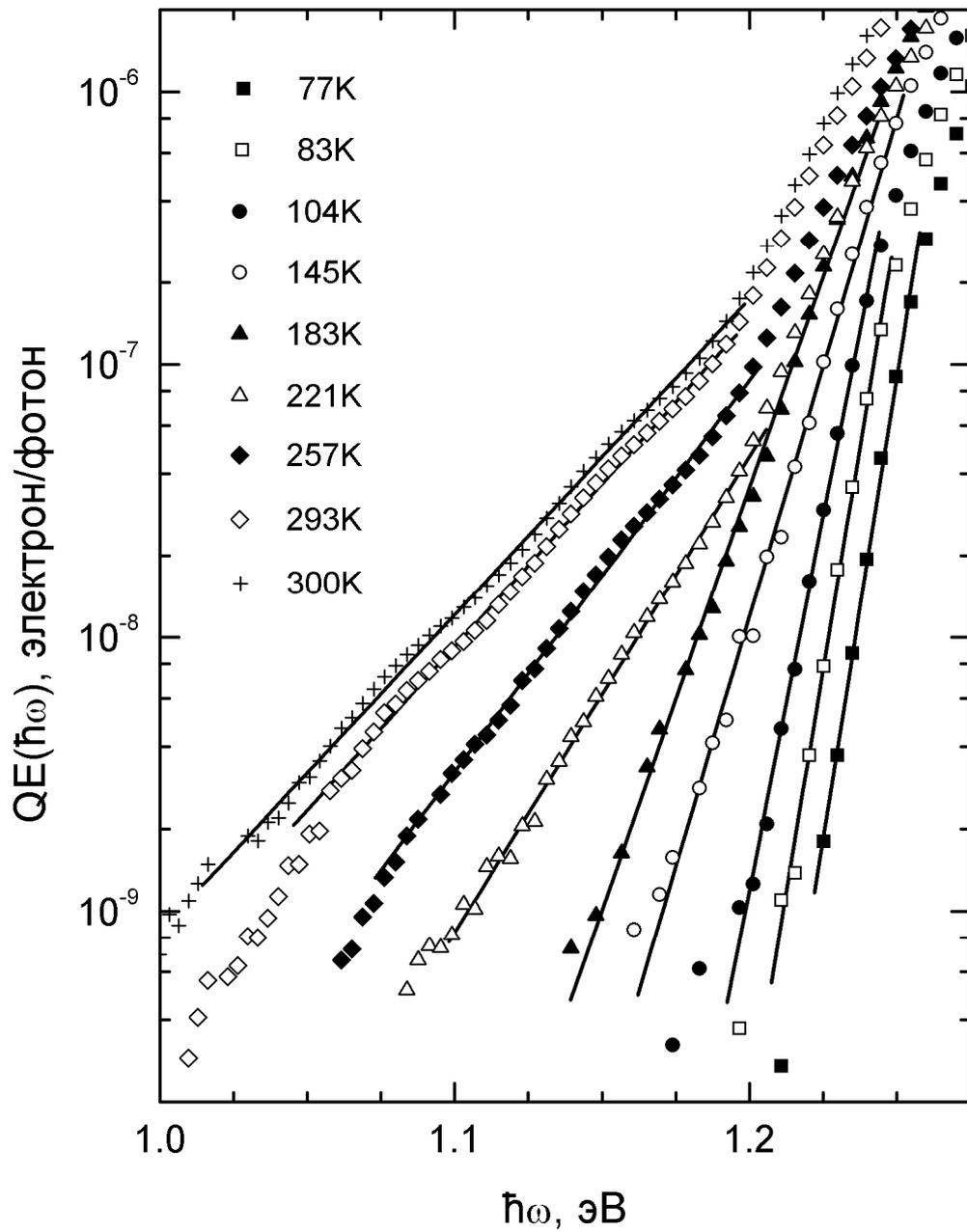


Рис. 3.2.2. Спектры  $QE(\hbar\omega)$  фотоэмиссии электронов из ПС, измеренные вблизи порога фотоэффекта при различных температурах. Сплошные линии – аппроксимации функцией  $QE(\hbar\omega) \propto e^{\frac{\hbar\omega}{\theta_{th}}}$ .

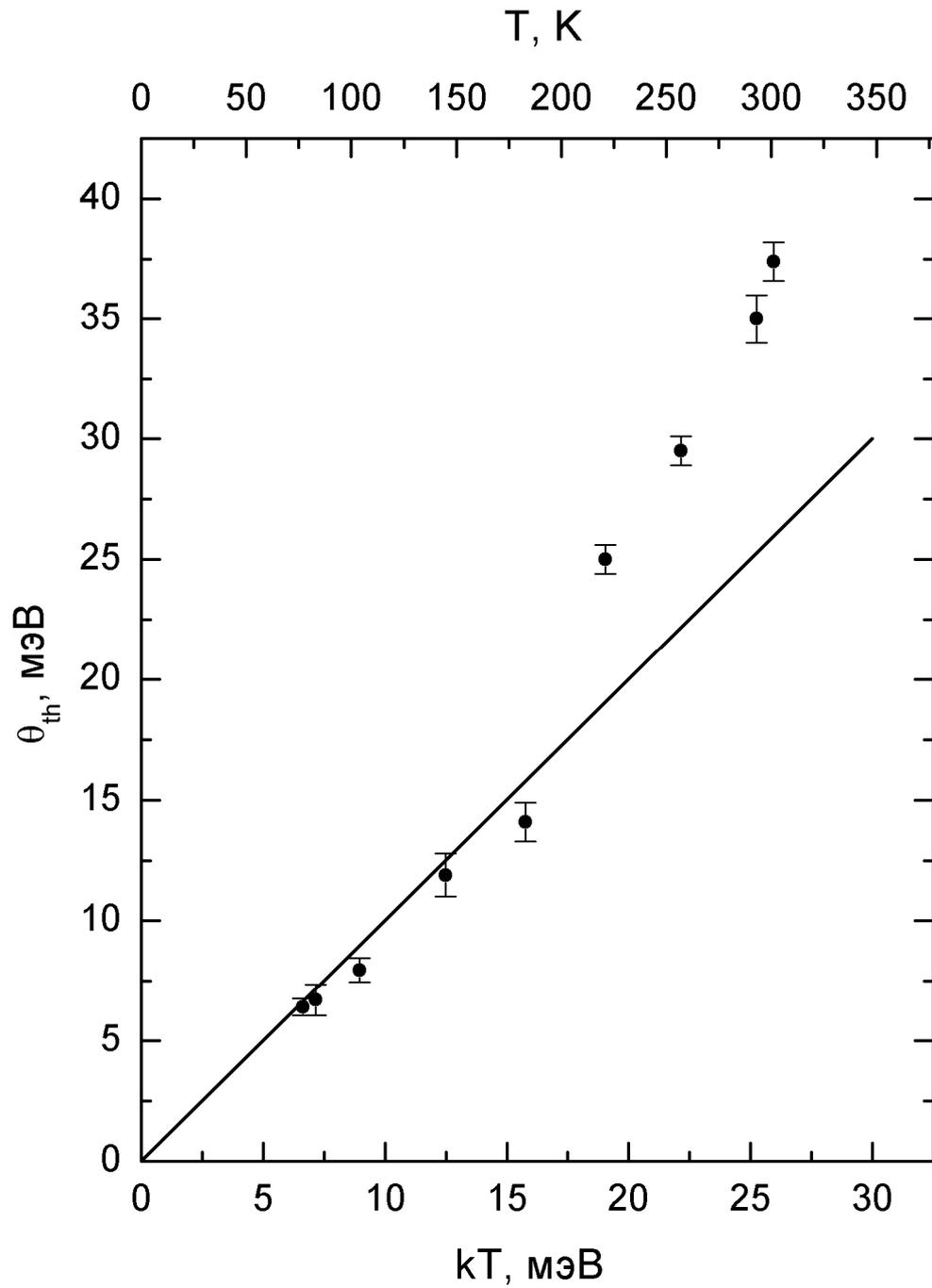


Рис. 3.2.3. Зависимость параметра  $\theta_{th}$  от температуры. Сплошная линия – график функции  $\theta_{th} = kT$ .

обусловлен только многочастичными оптическими переходами. В таких переходах покрытие дефицита энергии, необходимое для достижения фотоэлектронном конечных состояний, происходит или за счёт энергии другого фотона (многофотонные переходы), или за счёт энергии каких-либо других частиц. С целью выяснения роли многофотонных переходов в фотоэмиссии  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода была измерена зависимость фототока от удельной мощности оптического излучения с энергией фотонов 1.165 эВ при температуре 300 К. Анализ измеренной зависимости показал, что доля фотоэлектронов, рождённых при двухфотонных переходах, составляет менее чем  $10^{-8}$  от общего числа фотоэлектронов, эмитированных при данной энергии фотонов. Следовательно, многофотонные оптические переходы вносят пренебрежимо малый вклад в формирование спектра  $QE(\hbar\omega)$  в области порога фотоэмиссии. Вероятным типом многочастичных оптических переходов в  $p^+$ -GaAs(Cs,O) являются переходы из ПС с поглощением фононов. На поверхности GaAs наиболее эффективно взаимодействие электронов с интерфейсными фононными модами – так называемыми фононами Фукса-Кливера [104,105]. Вероятность таких переходов на поверхности полупроводника зависит от плотности незаполненных ПС, располагающихся по энергии выше  $E_f$ . Данные состояния служат ловушками для электронов с энергиями, недостаточными для выхода в вакуум, и являются главным источником темнового тока  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода [1]. Таким образом, оказываются связанными форма спектра  $QE(\hbar\omega)$   $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода вблизи порога внешнего фотоэффекта и величина темнового тока. Поскольку энергия фонона Фукса-Кливера в GaAs равна 36 мэВ [106], а  $QE(\hbar\omega)$  слабо убывает вблизи порога фотоэмиссии: при температуре 300 К изменение  $QE$  составляет два порядка при изменении энергии фотонов на 200 мэВ, то в формировании спектра  $QE(\hbar\omega)$ , по-видимому, могут быть существенными фотоэмиссионные переходы с поглощением нескольких фононов.

### 3.3. Влияние эффекта Шоттки на спектр квантовой эффективности фотоэмиссии электронов из поверхностных состояний

Измерение работы выхода  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода путём анализа вклада в спектрах  $QE(\hbar\omega)$  электронов, эмитированных из ПС, представляет собой уникальную возможность изучения эффекта Шоттки. Данный эффект проиллюстрирован на рис. 3.3.1. Эффект Шоттки состоит в понижении потенциального барьера на поверхности твёрдого тела с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  при приложении тянущего электрического поля  $F$ . Понижение происходит из-за противодействия двух сил, действующих близи поверхности на эмитированный электрон: силы зеркального изображения и силы, вызванной внешним электрическим полем. Изменение работы выхода  $\phi$  определяется выражением [107]:

$$\Delta\phi(F) = e\sqrt{eF\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1}} \quad (10).$$

Актуальность изучения эффекта Шоттки обусловлена экспериментально наблюдаемым ростом квантовой эффективности  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода в тянущем электрическом поле [108,109,110]. Вопросы о природе роста и о максимально достижимой величине квантовой эффективности фотокатода с ОЭС в электрическом поле остаются до конца невыясненными. Рост QE может быть обусловлен как изменением плотности конечных состояний вследствие изменения работы выхода, так увеличением матричного элемента перехода фотоэлектронов из полупроводника в вакуум. Измерение QE и  $\phi$  в электрическом поле даёт возможность проведения нового класса экспериментов с измерением зависимости матричного элемента от величины работы выхода. Данный класс экспериментов позволит уточнить механизм выхода фотоэлектронов из полупроводника с ОЭС в вакуум. Интерес к измерению зависимости  $\phi(F)$  вызван малоизученностью формы потенциала сил зеркального изображения полупроводника с ОЭС. Данный потенциал зависит от двух факторов: поляризации полупроводника и поляризации (Cs,O)-слоя. Роль каждого из факторов в формировании

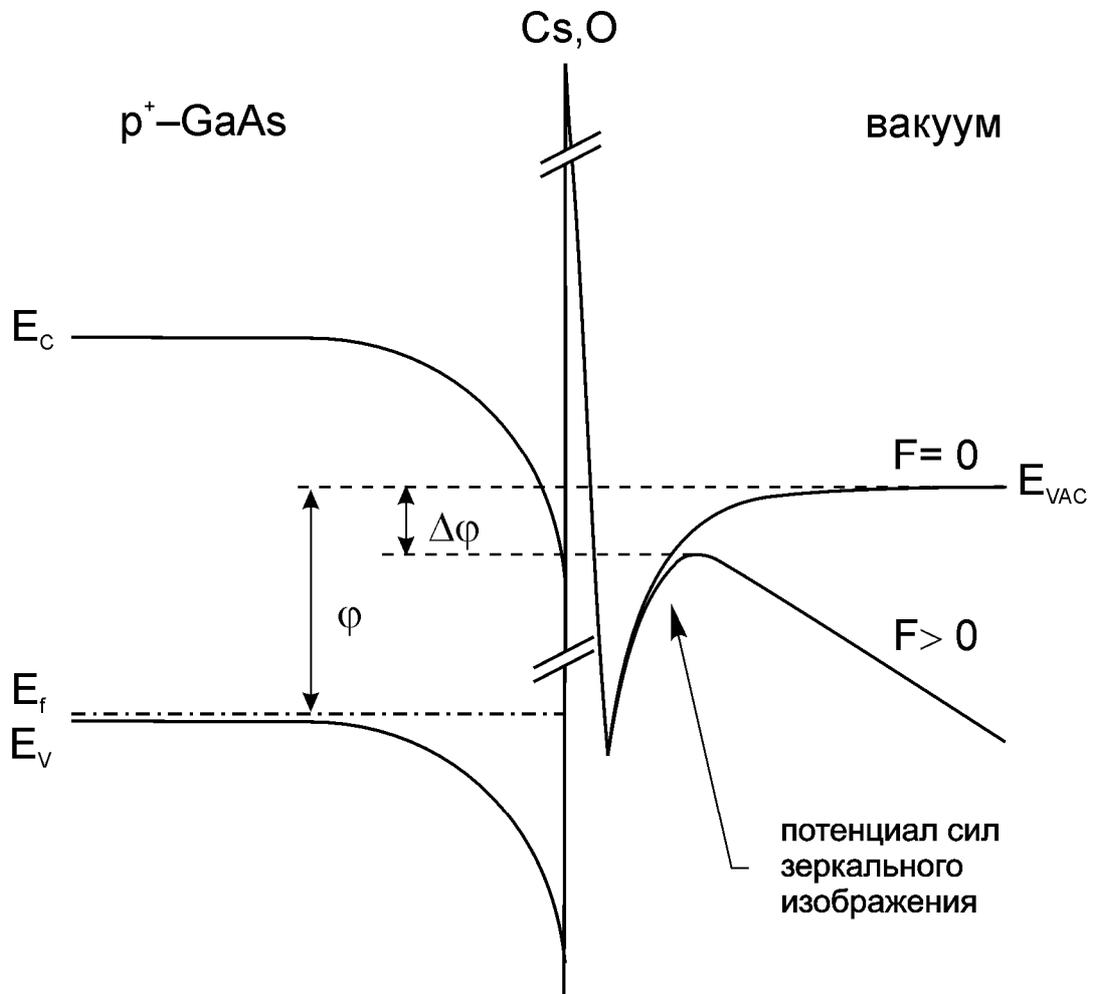


Рис. 3.3.1. Иллюстрация эффекта Шоттки.

потенциала сил зеркального изображения зависит от расстояния до поверхности и от толщины (Cs,O)-слоя.

На сегодняшний день зависимость  $\phi(F)$  полупроводника с ОЭС измерена только в двух работах: для  $\text{Ga}_{0.82}\text{In}_{0.18}\text{As}(\text{Cs},\text{O})$ - [109] и  $\text{GaAs}(\text{Cs},\text{O})$ -фотокатода [110]. Результаты работы показывают, что в диапазоне электрических полей  $5 \cdot 10^1 \div 6 \cdot 10^4$  В/см для  $\text{GaAs}(\text{Cs},\text{O})$  доминирует классический эффект Шоттки, в котором понижение потенциального барьера вызвано поляризацией полупроводника, а для  $\text{Ga}_{0.82}\text{In}_{0.18}\text{As}(\text{Cs},\text{O})$  доминирует влияние поляризации (Cs,O)-слоя. Различие результатов вызвано, по-видимому, разной толщиной (Cs,O)-слоя для оптимально активированных  $\text{GaAs}(\text{Cs},\text{O})$ - и  $\text{Ga}_{0.82}\text{In}_{0.18}\text{As}(\text{Cs},\text{O})$ -фотокатодов. Существенной особенностью методик измерения, используемых в [109,110], является необходимость использования калибровочной зависимости  $\phi(QE)$ , получаемой эмпирически путём изменения состава (Cs,O)-слоя с учётом ряда предположений. Данная необходимость делает невозможными измерение  $\phi(F)$  на фотокатоде с ОЭС без необратимого изменения его свойств; измерение  $\phi(F)$  в неизученной области  $F > 10^5$  В/см, в которой  $\Delta\phi(F)$  становится больше или порядка величины ОЭС; а также проведение независимых измерений  $\phi(F)$  и  $QE(F)$ .

Для установления возможности изучения эффекта Шоттки с помощью фотоэмиссии электронов из ПС были измерены спектры  $QE(\hbar\omega)$  в тянущем электрическом поле при 77 К. Измеренные спектры представлены на рис. 3.3.2. В спектральной области  $\hbar\omega > \epsilon_g$ , где доминирует фотоэмиссия электронов из валентной зоны, квантовая эффективность фотокатода увеличивается с увеличением электрического поля, что согласуется с результатами, полученными предыдущими исследователями [108,109,110]. На рисунке видно, что увеличение электрического поля приводит к сдвигу порога фотоэмиссии электронов в низкоэнергетическую область без качественного изменения формы спектра. Данное поведение свидетельствует об уменьшении работы выхода в электрическом поле. Изменение работы

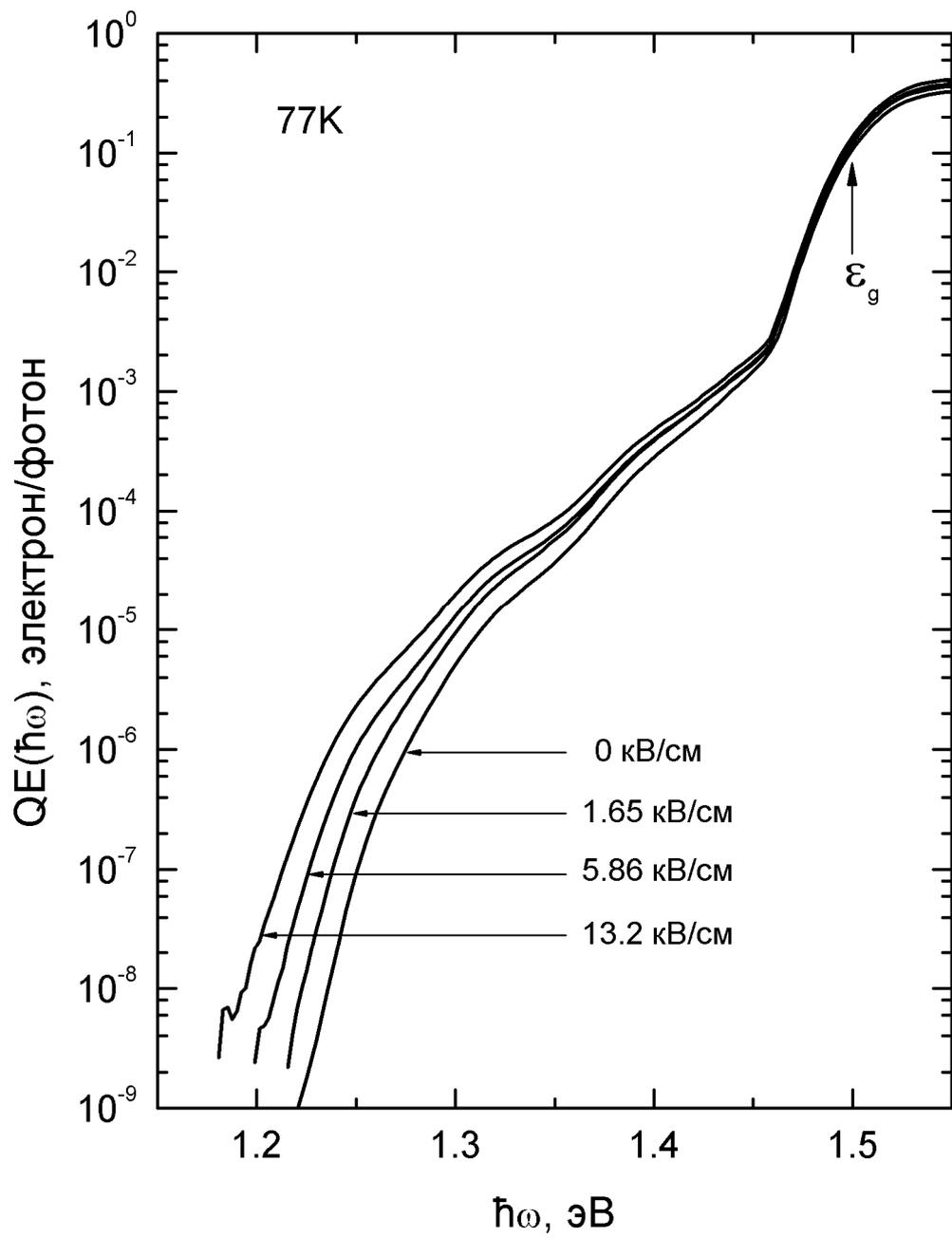


Рис. 3.3.2. Спектр  $QE(\hbar\omega)$   $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода во внешнем электрическом поле.

выхода было определено с помощью подгонки модельной функции к экспериментальным спектрам  $QE(\hbar\omega)$ . Ввиду отсутствия теории, адекватно описывающей процесс фотоэмиссии электронов из ПС запрещённой зоны  $p^+$ -GaAs(Cs,O), была использована модельная функция простого вида  $g(\hbar\omega) = A_N \cdot e^{P(\hbar\omega - \Delta\phi)}$ , где  $P(\hbar\omega - \Delta\phi)$  – полином 4-ой степени,  $A_N$  и  $\Delta\phi$  – варьируемые параметры. Функция  $P(\hbar\omega - \Delta\phi)$  была определена путём аппроксимации спектра  $QE(\hbar\omega)$  фотоэмиссии электронов из ПС при  $F = 0$  В/см функцией  $g(\hbar\omega)$  в спектральном диапазоне  $\hbar\omega \leq 1.45$  эВ. Вычисленное  $\Delta\phi$  как функция квадратного корня из электрического поля и взятые за погрешность 95%-ные доверительные интервалы значений  $\Delta\phi$  показаны на рис. 3.3.3. Заметное увеличение погрешности измерения работы выхода с увеличением электрического поля вызвано изменением наклона спектра фотоэмиссии электронов из ПС в области  $\hbar\omega = 1.40 \div 1.45$  эВ. Изменение формы спектра связано, по-видимому, с дополнительным включением в фотоэмиссию более глубоких заполненных ПС из-за уменьшения работы выхода. Из рисунка следует, что измеренная зависимость  $\Delta\phi(F)$  хорошо описывается теоретической зависимостью, рассчитанной для GaAs, что свидетельствует о доминирующем влиянии классического эффекта Шоттки на изменение работы выхода в данном диапазоне электрических полей. Полученный результат находится в хорошем согласии с результатами работы [110], полученными другим экспериментальным методом на поверхности  $p^+$ -GaAs(Cs,O), что подтверждает правомочность используемой методики измерения работы выхода в электрическом поле.

Таким образом, установлено, что исследование фотоэмиссии электронов, эмитированных из ПС, позволяет измерять зависимость работы выхода поверхности полупроводника с ОЭС от электрического поля.

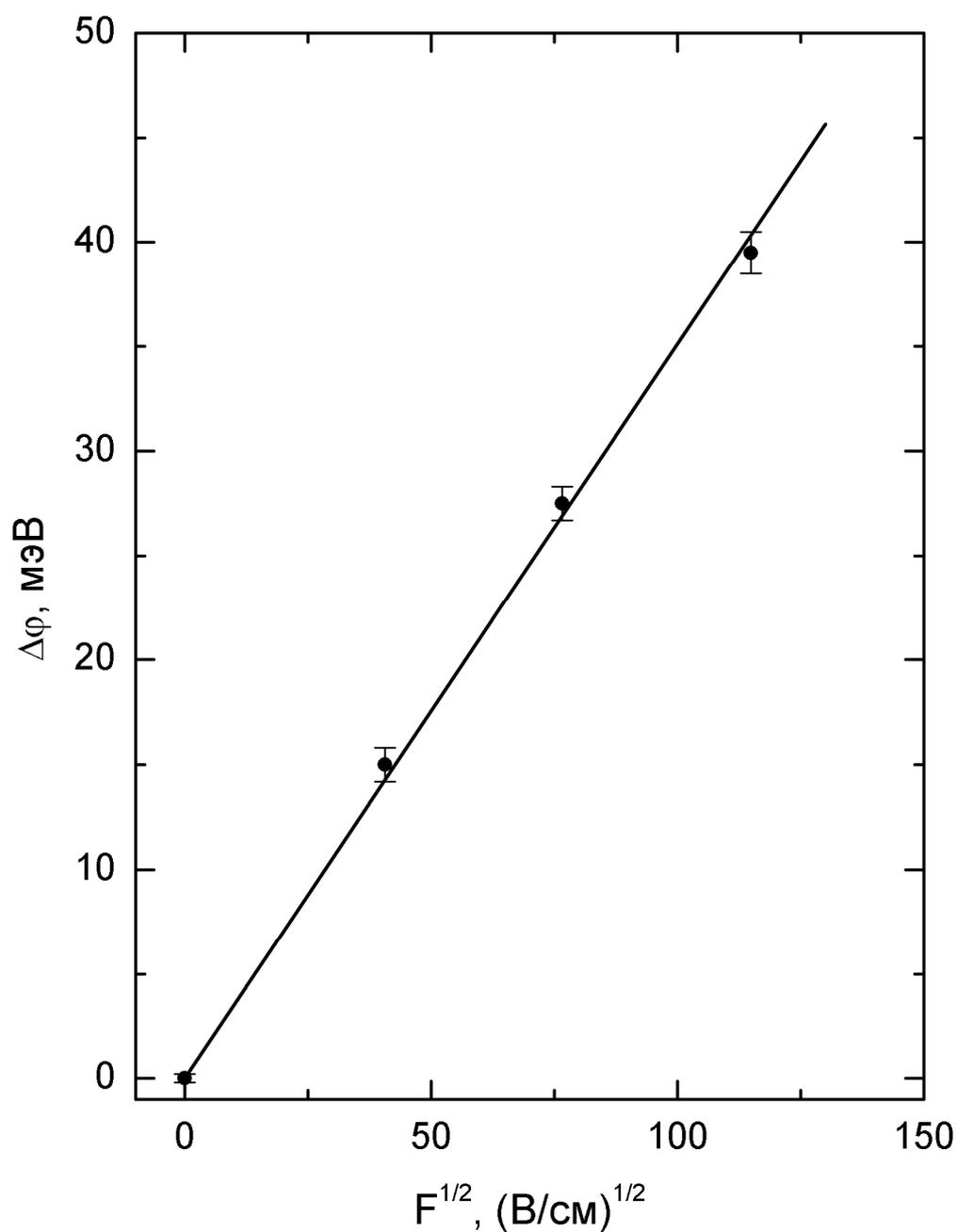


Рис. 3.3.3. Изменение работы выхода  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фото катода в электрическом поле (эффект Шоттки). Сплошная линия – расчётная зависимость для классического эффекта Шоттки.

### Результаты и выводы главы 3

1. Экспериментально обнаружена и изучена фотоэмиссия электронов из  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-фотокатода при энергии фотона меньше ширины запрещённой зоны.
2. Анализ энергетических распределений эмитированных электронов показал, что фотоэмиссия при энергии фотона меньше ширины запрещённой зоны обусловлена фотовозбуждением поверхностных состояний границы раздела  $p^+$ -GaAs(Cs,O)-вакуум.
3. Анализ температурной зависимости спектра квантовой эффективности  $p^+$ -GaAs(Cs,O) показал, что в формировании спектра в области порога внешнего фотоэффекта принимают участие два типа фотоэмиссионных переходов электронов из заполненных поверхностных состояний: переходы из хвоста распределения Ферми и переходы с поглощением поверхностных фононов.
4. Показана возможность определения работы выхода  $p^+$ -GaAs(Cs,O) по порогу внешнего фотоэффекта в диапазоне температур  $77 \div 183$  К, где фотоэмиссия электронов с поглощением поверхностных фононов подавлена.
5. Анализ зависимости спектров квантовой эффективности  $p^+$ -GaAs(Cs,O) от внешнего электрического поля показал возможность изучения эффекта Шоттки в фотокатодах с отрицательным электронным сродством фотоэмиссионным методом.

## **Глава 4. Исследование фотоэмиссии электронов из p-GaN(Cs,O)**

В данной главе проведено исследование фотоэмиссии электронов из p-GaN(Cs,O) в вакуум. Измерены и изучены спектры квантовой эффективности и энергетические распределения фотоэлектронов, а также определена энергетическая диаграмма поверхности p-GaN(Cs,O). В разделе 4.1 исследована группа фотоэлектронов, эмитированных из состояний запрещённой зоны. Установлено, что помимо ПС существенный вклад в данную группу вносят фотоэлектроны, эмитированные из объёмных состояний, индуцированных дефектами кристаллической структуры p-GaN. В разделе 4.2 исследована группа фотоэлектронов, эмитированных из состояний валентной зоны p-GaN. С помощью анализа энергетических распределений электронов данной группы уточнено значение эффективной массы дырки GaN и измерена величина ОЭС. В разделе 4.3 определена энергетическая диаграмма границы раздела p-GaN(Cs,O)-вакуум на основе данных, полученных в разделах 4.1 и 4.2. Сопоставление параметров энергетической диаграммы p-GaN(Cs,O), полученных в диссертации, с данными, полученными другими исследователями, позволило проанализировать и обосновать возможные причины разброса значений ОЭС.

### **4.1. Эмиссия электронов из состояний запрещённой зоны p-GaN(Cs,O)**

Для установления основных типов оптических переходов, сопровождающих фотоэмиссию электронов из p-GaN(Cs,O) в вакуум, был измерен спектр  $QE(\hbar\omega)$  p-GaN(Cs,O)-фотокатода. Результаты измерения представлены на рис. 4.1.1. Как следует из рисунка, форма спектра  $QE(\hbar\omega)$  p-GaN(Cs,O)-фотокатода во многих деталях сходна с формой спектра  $QE(\hbar\omega)$  p<sup>+</sup>-GaAs(Cs,O)-фотокатода, измеренном при температуре 77 К и представленном на рис. 3.1.1. В обоих спектрах наблюдается плечо в области  $\hbar\omega < \epsilon_g$ . Полупроводник GaN, в отличие от GaAs, имеет существенно

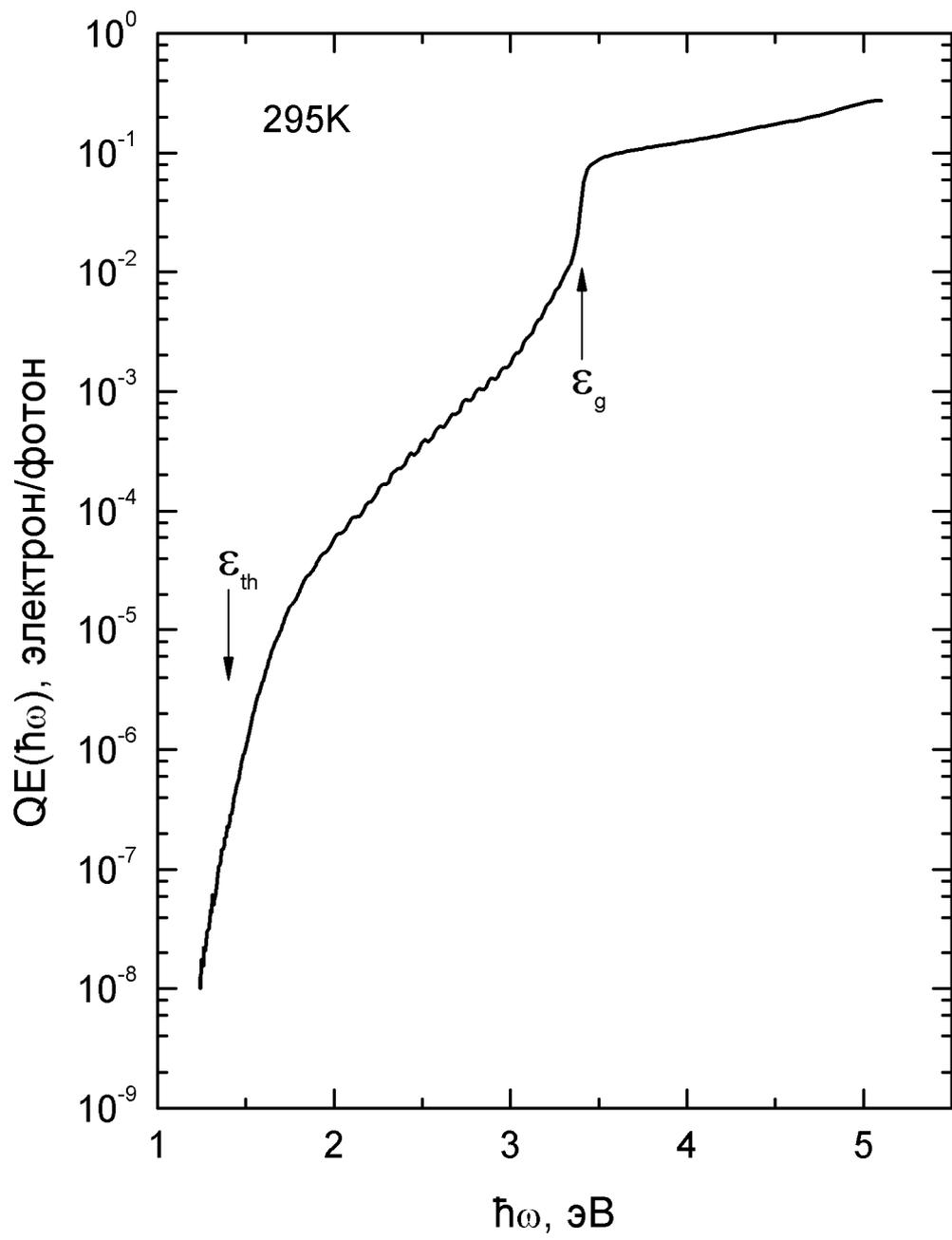


Рис. 4.1.1. Спектр  $QE(\hbar\omega)$  p-GaN(Cs,O)-фотокатода.

большую ширину запрещённой зоны, и поэтому плечо проявляется уже при комнатной температуре. В области энергий фотона  $1.2 \div 1.8$  эВ спектр  $QE(\hbar\omega)$  p-GaN(Cs,O)-фотокатода имеет экспоненциальную форму с энергетическим параметром  $\theta_3 = 60$  мэВ. Рост  $QE(\hbar\omega)$  замедляется при энергии фотона около  $1.8$  эВ, примерно равным порогу внешнего фотоэффекта. В спектральном диапазоне от  $2.0$  эВ до  $3.1$  эВ  $QE(\hbar\omega)$  хорошо описывается экспонентой с энергетическим параметром  $\theta_2 = 290$  мэВ. Слабо заметные на рис. 4.1.1 немонотонные отличия  $QE(\hbar\omega)$  от экспоненциальной формы вызваны, как и в случае  $p^+$ -GaAs(Cs,O), интерференцией в фотокатодной гетероструктуре. При  $\hbar\omega > 3.1$  эВ рост  $QE(\hbar\omega)$  ускоряется в связи с включением в фотоэмиссию оптических переходов из валентной зоны. В области  $3.1 \div 3.4$  эВ в спектре  $QE(\hbar\omega)$  можно выделить два экспоненциальных участка. Нижний участок расположен в интервале энергий  $3.1 \div 3.3$  эВ и ему соответствует энергетический параметр  $\theta_x = 170$  мэВ. Возможной причиной образования данного участка является эффект электропоглощения в поверхностной ОПЗ p-GaN(Cs,O). Рост  $QE(\hbar\omega)$  на верхнем экспоненциальном участке ( $\theta_1 = 40$  мэВ) в интервале энергий  $3.3 \div 3.4$  эВ вызван увеличением коэффициента межзонного оптического поглощения полупроводника. Далее скорость роста  $QE(\hbar\omega)$  замедляется: в интервале  $3.4 \div 5.1$  эВ квантовая эффективность плавно увеличивается примерно в 3 раза и достигает максимального значения 27% при  $\hbar\omega = 5.1$  эВ.

Наблюдаемое в спектре  $QE(\hbar\omega)$  плечо образовано фотовозбуждением состояний запрещённой зоны. Для подтверждения этого был использован тот же методологический приём, что применялся в разделе 3.1 для определения типа начальных состояний, участвующих в фотоэмиссии электронов из  $p^+$ -GaAs(Cs,O) при  $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$ . Для получения информации о механизмах фотоэмиссии были измерены и проанализированы ЭР фотоэлектронов в спектральном диапазоне  $\hbar\omega \leq \mathcal{E}_g$ . Измеренные ЭР представлены на рис. 4.1.2.

Во избежание нагромождения на рисунке представлены семь из девяти измеренных кривых. Для удобства сравнения все кривые нормированы на максимум сигнала. На рисунке видно, что форма ЭР, измеренных в спектральном диапазоне  $1.17 \div 1.27$  эВ, представляет собой узкий пик с шириной на полувысоте  $55$  мэВ и не зависит от энергии фотона. Независимость формы ЭР от энергии фотона подтверждает тот факт, что порог внешнего фотоэффекта  $\mathcal{E}_{th}$  лежит вне рассматриваемой спектральной области:  $\mathcal{E}_{th} \geq 1.27$  эВ. Энергетический параметр  $\theta_3 = 60$  мэВ, соответствующий экспоненциальному участку при  $\hbar\omega < 1.27$  эВ, значительно превышает  $kT = 25$  мэВ. Таким образом, в данном спектральном диапазоне в фотоэмиссия может быть сформирована как баллистическими электронами, эмитированными из высокоэнергетической границы спектра заполненных состояний, размытой из-за сильного изменения функции плотности состояний в окрестности  $E_f$ , так и электронами, эмитированными с участием многочастичных оптических переходов. Анализ измеренной зависимости фототока от удельной мощности оптического излучения с энергией фотонов  $1.165$  эВ показал, что вклад двухфотонных переходов в фотоэмиссию пренебрежимо мал. Поэтому, как и в случае  $p^+$ -GaAs(Cs,O), возможным типом оптических переходов, участвующих в фотоэмиссии электронов из  $p$ -GaN(Cs,O) при  $\hbar\omega < \mathcal{E}_{th}$ , являются переходы с поглощением оптических фононов. При увеличении  $\hbar\omega$  до  $1.58$  эВ пик в энергетическом распределении уширяется, при этом высокоэнергетическое плечо смещается в сторону больших энергий примерно на  $0.1 \div 0.2$  эВ, и поэтому в распределении становится существенным вклад горячих электронов. Увеличение энергии фотона вплоть до  $3.3$  эВ увеличивает протяжённость высокоэнергетического крыла ЭР без качественного изменения его формы. При дальнейшем увеличении  $\hbar\omega$  всего на  $0.1$  эВ наблюдается качественное изменение формы ЭР, обусловленное доминированием группы электронов, эмитированных из состояний валентной зоны в объёме полупроводника. Таким образом,

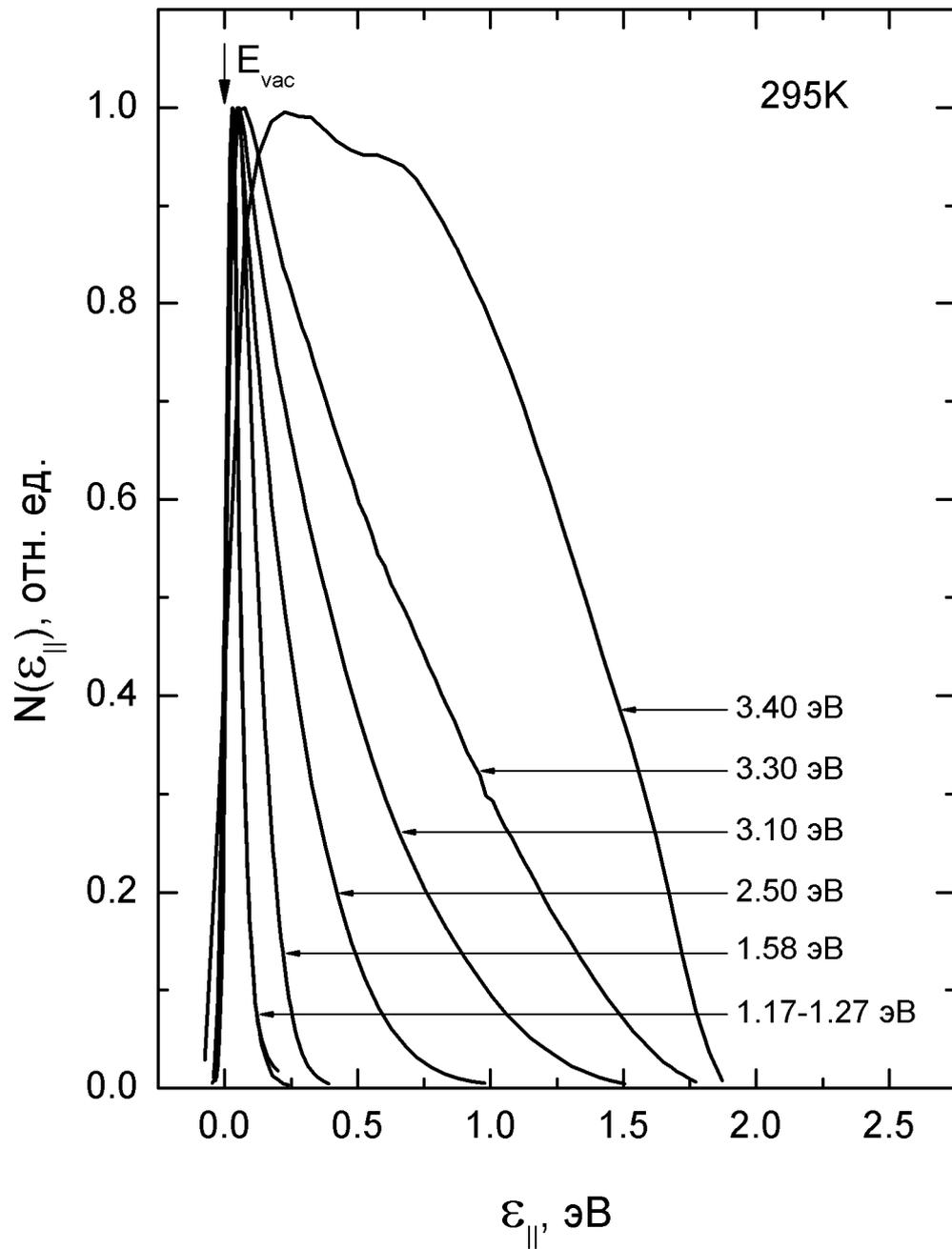


Рис. 4.1.2. Энергетические распределения электронов, эмитированных из p-GaN(Cs,O) в вакуум для различных энергий фотона при  $\hbar\omega \leq \epsilon_g$ .

минимальная энергия фотона, при которой начинает доминировать фотоэмиссия из состояний валентной зоны в объёме полупроводника, действительно совпадает с  $\mathcal{E}_g$ , что подтверждает существование состояния ОЭС на поверхности p-GaN(Cs,O).

Для уточнения природы начальных состояний, участвующих в фотоэмиссии при  $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$ , была построена и проанализирована зависимость кинетической энергии баллистических электронов от энергии фотона. Производные ЭР фотоэлектронов, эмитированных из p-GaN(Cs,O), в отличие от аналогичных кривых, измеренных на p<sup>+</sup>-GaAs(Cs,O)-фотокатоде, не содержат тонкой структуры, соответствующей порогу баллистической фотоэмиссии. Ввиду этого в данной главе был использован другой способ для построения зависимости  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$ . Он состоит в проведении численной обработки ЭР, построенных в логарифмическом масштабе. Энергетические распределения, построенные в логарифмическом масштабе, представлены на рис. 4.1.3а. Как видно на рисунке, высокоэнергетическое крыло распределений в интервале  $2 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$ , образованное баллистическими электронами, достаточно хорошо описывается экспонентой. При этом энергетический параметр экспоненты слабо зависит от энергии фотона, а изменения ЭР в данном интервале описываются сдвигом высокоэнергетического крыла. Сдвиг крыла, вызванный изменением энергии фотона, соответствует изменению кинетической энергии баллистических электронов, что и было использовано при построении зависимости  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$ . Значения  $\mathcal{E}_{\text{bal}}$  были измерены по абсциссе высокоэнергетического крыла, определённой вдоль среза на одном уровне ординат графика ЭР. При построении  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$  была учтена нормировка ЭР на квантовую эффективность. Измеренная зависимость  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$  представлена на рис. 4.1.3б. Точки, соответствующие энергиям фотона 1.17 эВ и 1.27 эВ, были

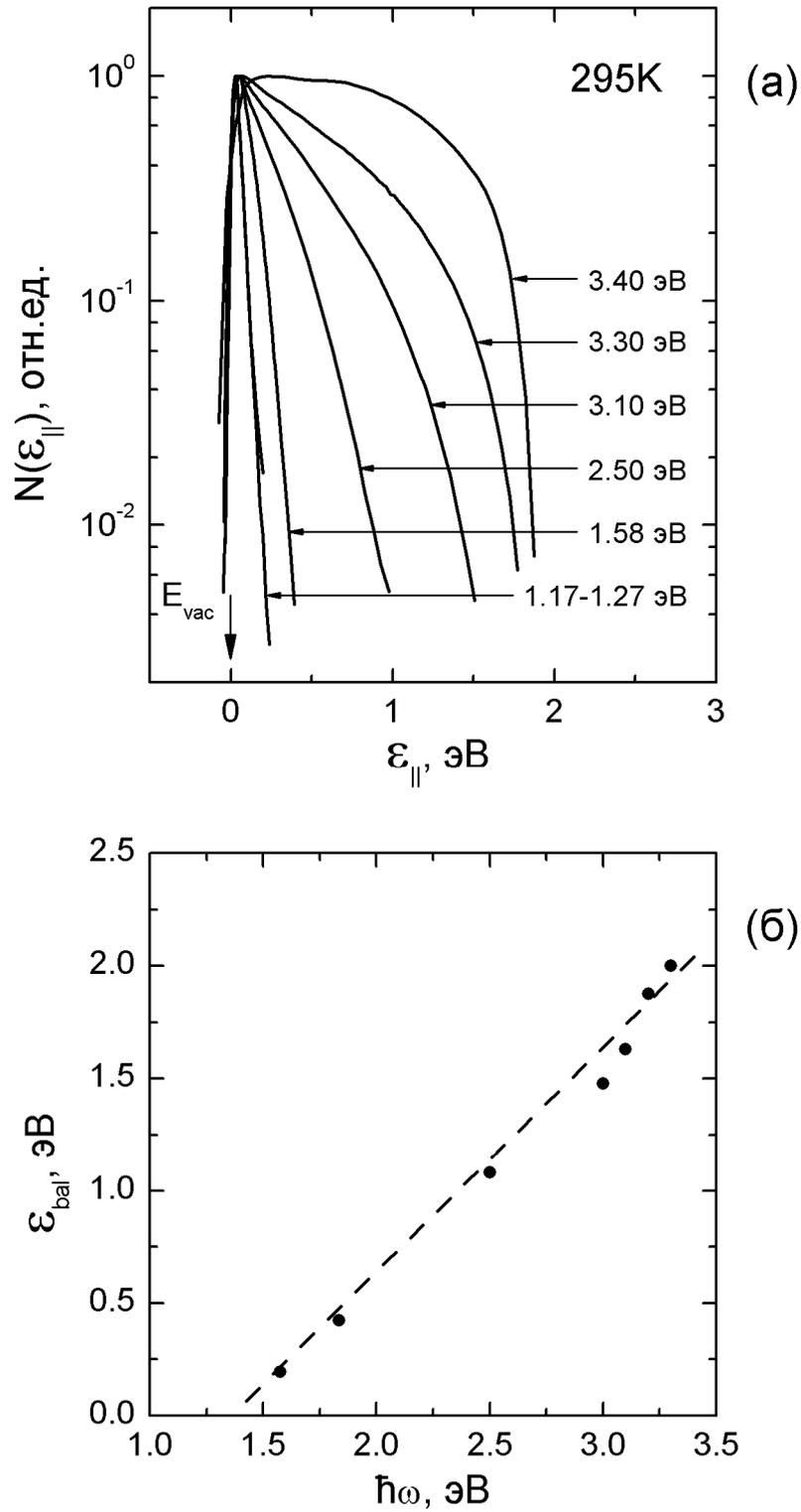


Рис. 4.1.3. Фотоэмиссия электронов из p-GaN(Cs,O) при  $\hbar\omega \leq \epsilon_g$ :

(а) – ЭР для различных энергий фотона;

(б) – зависимость энергии баллистических электронов от энергии

фотона. Штриховая линия – аппроксимация функцией  $f(\hbar\omega) = \gamma \cdot (\hbar\omega - \epsilon_{th})$ .

исключены из рассмотрения, так как они лежат ниже порога внешнего фотоэффекта. Как видно на рисунке, измеренная зависимость хорошо описывается линейной функцией вида  $f(\hbar\omega) = \gamma \cdot (\hbar\omega - \mathcal{E}_{th})$ . Для определения погрешности измерения параметров  $\gamma$  и  $\mathcal{E}_{th}$  были построены серия зависимостей  $\mathcal{E}_{bal}(\hbar\omega)$ , соответствующих разным уровням среза высокоэнергетических крыльев в ЭР. При вычислении погрешности измерения параметра была проведена линейная аппроксимация каждой из построенных зависимостей  $\mathcal{E}_{bal}(\hbar\omega)$ , и учтён как разброс значений параметра в серии, так и статистическая погрешность параметра, полученного для каждой из аппроксимаций. Полученное таким образом значение  $\gamma = 1.0 \pm 0.1$  значительно больше, как это будет показано в разделе 4.2, скорости роста энергии баллистических электронов, эмитированных из состояний валентной зоны GaN. Следует отметить, что в фотоэмиссии из электронов из GaN помимо состояний валентной и запрещённой зоны, вообще говоря, могут принимать участие также и состояния зоны проводимости в поверхностной области полупроводника. Так, например, авторы работы [84], в которой проводилось изучение фотоэмиссии электронов из цезированной поверхности n-GaN, полагают, что в спектральной области  $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$  происходит эмиссия электронов из заполненных состояний зоны проводимости, образованных сильным изгибом зон на поверхности. Однако в данном случае этого не происходит. Как следует из построенной далее в разделе 4.3 энергетической диаграммы границы раздела p-GaN(Cs,O)-вакуум, уровень Ферми лежит существенно ниже дна зоны проводимости на поверхности, и поэтому состояния зоны проводимости не проявляют себя в фотоэмиссии. Проведённый анализ доказывает тот факт, что доминирующую роль во внешнем фотоэффекте из p-GaN(Cs,O) при  $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$  играют электроны, эмитированные из состояний запрещённой зоны. Отдельного внимания

заслуживают точки в зависимости  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$  в интервале 3.1÷3.3 эВ, где, предположительно, значительный вклад вносят электроны, эмитированные из валентной зоны в результате электропоглощения оптического излучения в ОПЗ. Как следует из рисунка, эти точки хорошо ложатся на прямую линию с наклоном  $\gamma=1$ . Данное обстоятельство свидетельствует о том, что в рассматриваемой спектральной области, помимо вклада состояний валентной зоны, дают также значительный вклад и состояния запрещённой зоны. Именно баллистические электроны, эмитированные из состояний запрещённой зоны, формируют высокоэнергетическое крыло в ЭР в силу того, что они обладают большей кинетической энергией, чем электроны, эмитированные из состояний валентной зоны. Необходимо также отметить, что возможность наблюдения баллистических фотоэлектронов в p-GaN(Cs,O) не является очевидной, поскольку в процессе фотоэмиссии электроны могут поглощать и испускать оптические фононы. Тем не менее, полученные результаты показывают, что некоторая часть фотоэлектронов может без рассеяния покидать полупроводник GaN, отличающийся сильным электрон-фононным взаимодействием. Также анализ зависимости  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$  также помог уточнить значение порога внешнего фотоэффекта:  $\mathcal{E}_{\text{th}} = 1.4 \pm 0.1$  эВ.

Во внешнем фотоэффекте в p-GaN(Cs,O) при  $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$ , в отличие от p<sup>+</sup>-GaAs(Cs,O), могут принимать участие не только ПС, но и объёмные состояния в запрещённой зоне, индуцированные дефектами кристаллической структуры. Действительно, как это было уже сказано в разделе 1.2, объёмные состояния в запрещённой зоне GaN проявляют себя в спектрах фотопроводимости и оптического поглощения. Поэтому кажется весьма вероятным, что объёмные состояния могут быть значимыми и в фотоэмиссии электронов из p-GaN(Cs,O) в вакуум. Плотность объёмных состояний в запрещённой зоне p-GaN зависит от концентрации структурных дефектов, а значит, может сильно изменяться в зависимости от режима эпитаксиального

роста. Следовательно, для углубления знаний о природе внешнего фотоэффекта в  $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$  представляет интерес проведение сравнительного анализа фотоэмиссионных характеристик  $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$ -фотокатодов, изготовленных из различных эпитаксиальных шайб. В ходе проведения анализа было установлено, что в противоположность  $p^+\text{-GaAs}(\text{Cs},\text{O})$ , амплитуда плеча в спектре  $\text{QE}(\hbar\omega)$   $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$ , отражающая плотность состояний в запрещённой зоне, сильно изменяется от фотокатода к фотокатоду. Для исследований были отобраны два фотокатода с наиболее различающимися амплитудами плеча в спектре  $\text{QE}(\hbar\omega)$ . Исследованный выше фотокатод 1 обладает минимальной амплитудой плеча, а выбранный дополнительной к нему фотокатод 2 – максимальной. Спектры  $\text{QE}(\hbar\omega)$  фотокатодов 1 и 2 представлены на рис. 4.1.4. Из рисунка следует, что пороги внешнего фотоэффекта для обоих фотокатодов примерно совпадают. В то же время квантовые эффективности фотокатодов совпадают лишь в области межзонных переходов при  $\hbar\omega \geq 4$  эВ и сильно различаются в области оптических переходов из состояний запрещённой зоны. Отношение квантовых эффективностей, измеренных на фотокатодах 1 и 2, достигает 10 в спектральном диапазоне 1.8÷2.5 эВ. Существенно бóльшая величина квантовой эффективности фотокатода 2 обусловлена, по-видимому, бóльшей концентрацией дефектных состояний в эпитаксиальном слое  $p\text{-GaN}$ , из которого был изготовлен фотокатод 2. Косвенно это подтверждает наблюдаемое уширение формы спектра  $\text{QE}(\hbar\omega)$  фотокатода 2 при  $\hbar\omega \approx \epsilon_g$ . Данный эффект обусловлен размытием порога межзонного оптического поглощения в  $p\text{-GaN}$ , что может быть вызвано влиянием хаотических электрических и деформационных полей, индуцированных дефектами структуры [111]. Следовательно, дефектные состояния, также как и ПС, могут вносить существенный вклад в фотоэмиссию электронов из  $p\text{-GaN}(\text{Cs},\text{O})$  при  $\hbar\omega < \epsilon_g$ .

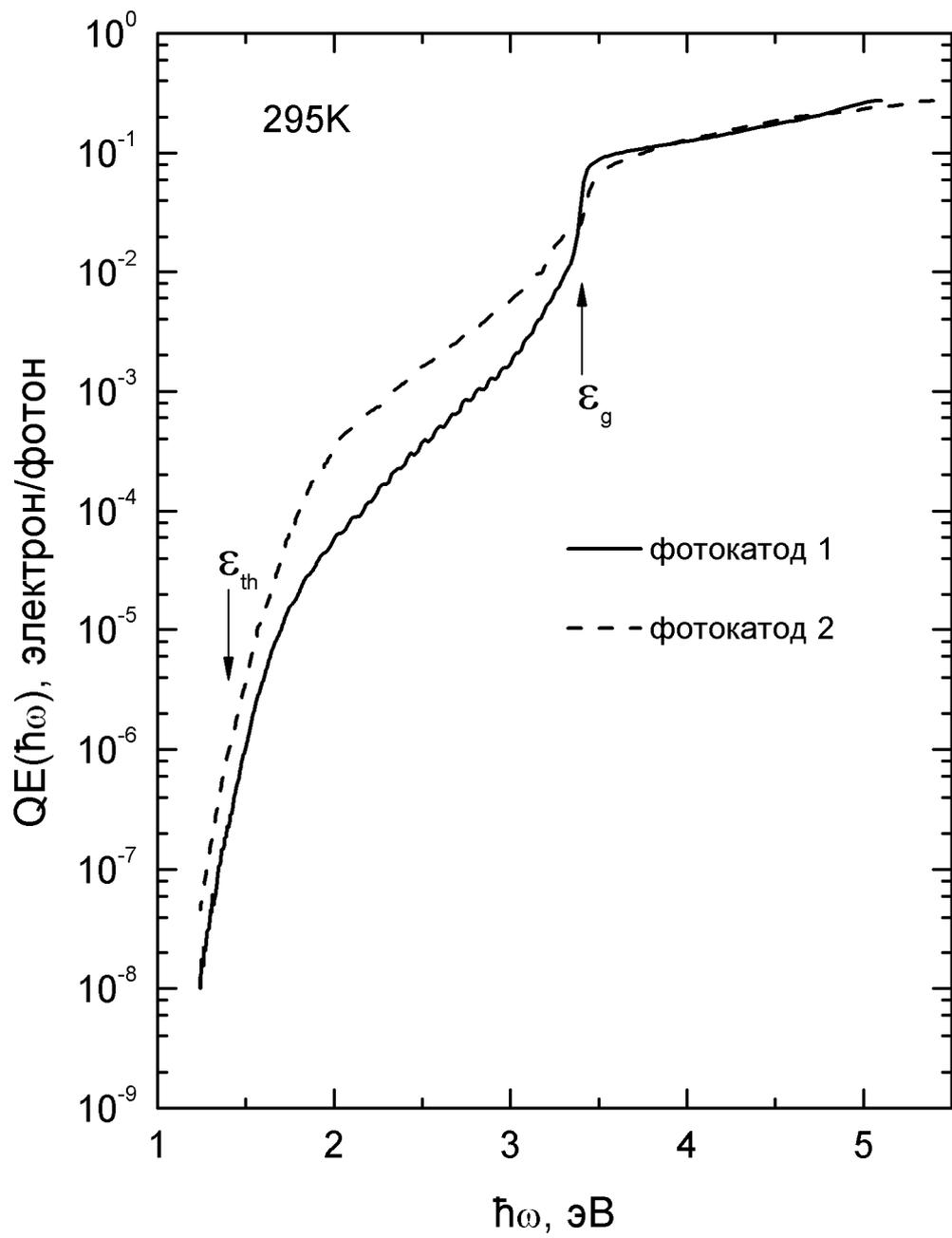


Рис. 4.1.4. Спектры  $QE(\hbar\nu)$  p-GaN(Cs,O)-фотокатодов, изготовленных из разных эпитаксиальных шайб.

Таким образом, в данном разделе были установлены основные типы оптических переходов, сопровождающих фотоэмиссию электронов из p-GaN(Cs,O), и изучена группа электронов, эмитированных из состояний запрещённой зоны. Изучению группы электронов, эмитированных из состояний валентной зоны, посвящён следующий раздел.

#### **4.2. Эмиссия электронов из состояний валентной зоны p-GaN(Cs,O)**

Рост квантовой эффективности p-GaN(Cs,O)-фотокатодов с увеличением энергии фотона, наблюдаемый на рис. 4.1.4 в области межзонных оптических переходов, может быть обусловлен двумя причинами. Во-первых, из-за увеличения коэффициента оптического поглощения увеличивается эффективность сбора фотоэлектронов эмитирующей поверхностью. Во-вторых, с увеличением энергии фотона увеличивается начальная кинетическая энергия фотоэлектронов. Высокоэнергетичные электроны могут иметь бóльшую вероятность выхода в вакуум, что и обуславливает повышение QE. В этой связи представляет интерес изучение вопроса об относительной роли каждого из двух указанных механизмов в росте квантовой эффективности. Измерение ЭР фотоэлектронов, эмитированных из p-GaN(Cs,O) в вакуум при  $\hbar\omega \geq \epsilon_g$ , позволяет рассмотреть поставленный вопрос на качественном уровне.

Результаты измерений ЭР, полученные на фотокатоде 1, представлены на рис. 4.2.1а. На фотокатодe 2 были получены результаты, сходные с результатами, полученными на фотокатодe 1. Для удобства сравнения представленные на рис. 4.2.1а ЭР нормированы на максимум сигнала. Из рисунка следует, что три энергетических распределения, измеренные при  $\hbar\omega = 3.4$  эВ,  $\hbar\omega = 3.5$  эВ и  $\hbar\omega = 3.6$  эВ повторяют друг друга. Независимость ЭР от  $\hbar\omega$  также подтверждает существование состояния ОЭС на поверхности, при котором изменения начальной энергии фотоэлектронов в

полупроводнике, вызванные изменением  $\hbar\omega$ , нивелируются до их выхода в вакуум в результате термализации. Поэтому в диапазоне 3.4÷3.6 эВ вклад горячих электронов пренебрежимо мал, и рост квантовой эффективности вызван только первым механизмом: увеличением эффективности сбора фотоэлектронов эмитирующей поверхностью. Увеличение энергии фотона в спектральной области  $\hbar\omega > 3.6$  эВ приводит к изменению формы ЭР. Из рисунка следует, что наибольшие изменения формы ЭР наблюдаются в области высокоэнергетического крыла ЭР, что свидетельствует об увеличении вклада горячих фотоэлектронов. Поэтому в данной спектральной области может действовать и второй механизм увеличения роста квантовой эффективности, связанный с большей вероятностью выхода горячих электронов в вакуум. Интересно отметить, что сопоставление площадей под ЭР, измеренных для случая эмиссии термализованных электронов и для случая  $\hbar\omega > 3.6$  эВ, позволяет определить долю горячих электронов в фотоэмиссии при различных  $\hbar\omega$ . Вычисленная таким образом доля горячих электронов (23% для  $\hbar\omega = 5.5$  эВ) оказалась значительно меньше, чем прирост квантовой эффективности (180% при  $\hbar\omega = 5.5$  эВ относительно QE при  $\hbar\omega = 3.4$  эВ), что свидетельствует о более слабом влиянии второго механизма роста квантовой эффективности по сравнению с первым. Помимо вопроса о природе роста квантовой эффективности энергетические распределения фотоэлектронов, измеренные при  $\hbar\omega \geq \mathcal{E}_g$ , позволяют определить величину ОЭС поверхности p-GaN(Cs,O) и эффективную массу дырки GaN. Для этих целей форма измеренных ЭР была проанализирована более детально. В спектральной области  $\hbar\omega = 3.4 \div 3.6$  эВ ЭР образованы термализованными электронами, а их ширина определяется величиной ОЭС. Как следует из проведённого выше анализа, форма высокоэнергетического крыла в ЭР в значительной мере определяется бoльцмановским распределением термализованных электронов. Как видно на рис. 4.2.1а, высокоэнергетическое крыло ЭР, измеренных в диапазоне  $\hbar\omega = 3.4 \div 3.6$  эВ,

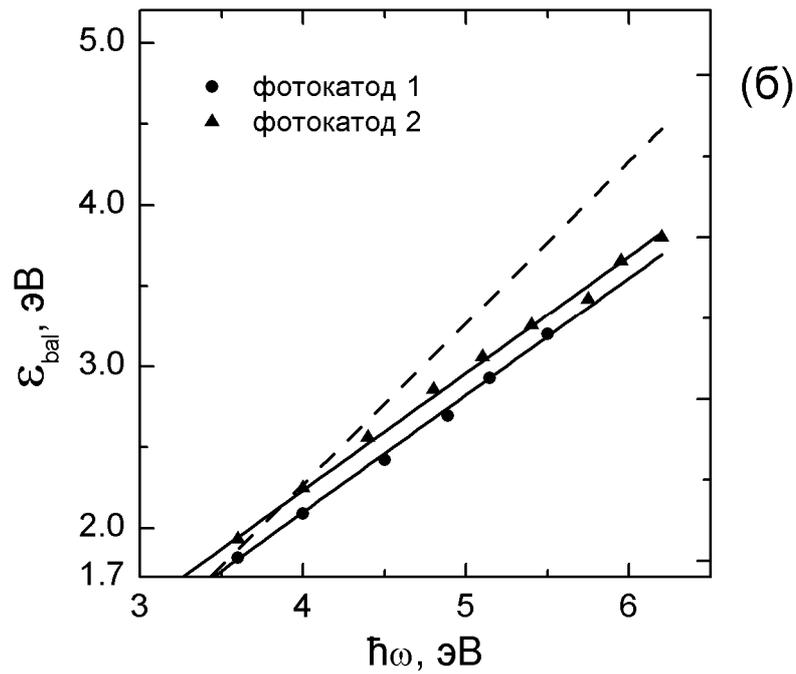
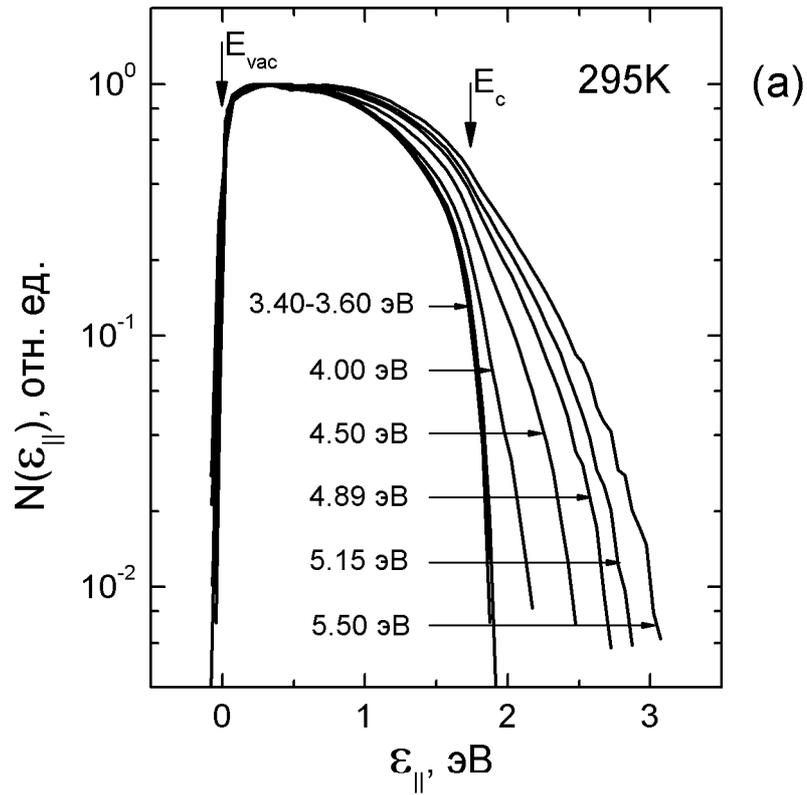


Рис. 4.2.1. Фотоэмиссия электронов из р-GaN(Cs,O) при  $\hbar\omega \geq \epsilon_g$ :  
 (а) – ЭР для различных энергий фотона;  
 (б) – зависимость энергии баллистических электронов от энергии фотона. Сплошная линия – аппроксимация функцией  $h(\hbar\omega) = \gamma(\hbar\omega - \epsilon_g) + |\chi^*|$ . Штриховая линия – график  $h(\hbar\omega)$  с  $\gamma = 1$ .

принимает экспоненциальную форму с энергетическим параметром 40 мэВ, начиная с энергии  $\mathcal{E}_{\parallel} \approx 1.7$  эВ. Это значение и было принято за положение дна зоны проводимости  $E_c$ . Отличие параметра экспоненты от тепловой энергии  $kT = 25$  мэВ связано, по-видимому, с небольшими изменениями уровня вакуума по поверхности. Поскольку величина  $E_c$ , отсчитанная от  $E_{vac}$ , по определению совпадает с  $-\chi^*$ , то  $|\chi^*| = 1.7 \pm 0.1$  эВ. За погрешность определения  $|\chi^*|$  взят размер области, в котором ЭР выходит на экспоненту.

При  $\hbar\omega > 3.6$  эВ в высокоэнергетическом крыле ЭР также заметны участки экспоненциальной формы. Они образованы баллистическими электронами, эмитированными из подзон валентной зоны в p-GaN. Необходимо отметить, что расщепление трёх подзон валентной зоны и различие эффективных масс, соответствующих разным подзонам, должны формировать особенности в энергетическом распределении баллистических фотоэлектронов. Однако измеренные ЭР не дают возможности различить эти особенности и разделить переходы из разных подзон, что, по-видимому, связано с недостаточным разрешением энергоанализатора, в качестве которого использовался вакуумный фотодиод. Ввиду этого сдвиг по энергии экспоненциального участка в высокоэнергетической части ЭР, наблюдаемого на рис. 4.2.1а в диапазоне  $6 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$ , соответствует изменению энергии  $\Delta\mathcal{E}_{bal}$  баллистических электронов, зависящей от некоторой массы дырки  $\langle m_h \rangle$ , усредненной по подзонам:

$$\Delta\mathcal{E}_{bal} = \Delta\hbar\omega \cdot \frac{1}{1 + m_e / \langle m_h \rangle}.$$

Для конкретизации величины  $\langle m_h \rangle$  необходимо учесть следующие обстоятельства. Во-первых, так как в геометрии поставленного в диссертации эксперимента волновой вектор фотона параллелен оси (0001) кристалла GaN, то вероятности оптического перехода из подзон А и В с точностью до 50% совпадают, тогда как вероятность оптического перехода из подзоны С в

несколько раз ниже [112]. Во-вторых, в измеряемых ЭР высокоэнергетическое крыло сформировано электронами, импульс которых направлен вдоль нормали к эмитирующей поверхности, т.е. вдоль направления (0001), соответствующего направлению  $\Delta$  в  $\mathbf{k}$ -пространстве. В-третьих, как уже было сказано в разделе 1.2, дисперсионные кривые в направлении  $\Delta$  у подзон А и В примерно параллельны друг другу, тогда как энергетический зазор между ними и кривой для низколежащей подзоны С быстро растёт с увеличением вектора  $\mathbf{k}$ . В-четвёртых, полупроводник GaN обладает сильным электрон-фононным взаимодействием и, в силу этого, значительным поляронным эффектом. Данный эффект заключается в самосогласованном взаимодействии носителя заряда с поляризацией решётки в ионном кристалле – окружении носителя заряда так называемой «шубой» виртуальных фононов [113]. Учёт данного взаимодействия приводит к изменению энергетического спектра носителя заряда в GaN и увеличению эффективной массы на 8÷13% [114]. Как известно из литературы, некоторые методики измерения массы дырки и электрона в GaN, например магнетоспектроскопия [115], чувствительны именно к поляронным массам. Следует подчеркнуть, что методика, используемая в данной диссертации, чувствительна к «чистым» массам (термин «bare masses» в англоязычной литературе), поскольку они определяют энергию баллистических электронов на этапе фотоионизации, в тот момент времени, когда образующиеся электрон и дырка ещё не окружают себя фононными «шубами». Следовательно, величина  $\langle m_h \rangle$  является эффективным средним значением «чистых» эффективных масс дырок подзон А и В в направлении  $\Delta$  зоны Бриллюэна.

Для измерения  $\langle m_h \rangle$  была построена зависимость  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$  при  $\hbar\omega > \mathcal{E}_g$ . Построение проведено тем же способом, который был использован в разделе 4.1 для построения зависимости  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$  при  $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$ , при этом учтена нормировка измеренных ЭР на квантовую эффективность. Зависимости

$\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$ , полученные на фотокатодах 1 и 2 для одного из срезов высокоэнергетических крыльев ЭР, представлены на рис. 4.2.1б. Из рисунка видно, что зависимости  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$  хорошо описываются линейными функциями. Построенные зависимости были аппроксимированы с помощью метода наименьших квадратов функцией вида  $h(\hbar\omega) = \gamma \cdot (\hbar\omega - \mathcal{E}_g) + |\chi^*|$ , в которой  $\mathcal{E}_g = 3.44$  эВ [21], а  $\gamma$  и  $|\chi^*|$  являются варьируемыми параметрами. При этом границы вариации  $|\chi^*|$  были заданы диапазоном значений ОЭС, определённого ранее по ширине ЭР термализованных электронов. В результате аппроксимации нескольких зависимостей  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$ , построенных для нескольких разных уровней среза ЭР электронов, было определено значение  $\gamma = 0.7 \pm 0.1$ , одинаковое для фотокатодов 1 и 2. Полученное значение  $\gamma$  значительно отличается от единицы, что продемонстрировано на рис. 4.2.1б, где дополнительно приведён график функции  $h(\hbar\omega)$  для  $\gamma = 1$ . Это доказывает, что при межзонном поглощении в GaN значительная часть избытка энергии фотона над  $\mathcal{E}_g$  передаётся дырке. Необходимо отметить, что наклоны  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$ , измеренные на фотокатодах с существенно различными концентрациями дефектов, оказались одинаковыми. Это свидетельствует о том, что фотоэмиссионная методика измерения эффективной массы дырки не чувствительна к концентрации дефектов эпитаксиальных слоёв GaN. Заметное на рис. 4.2.1б смещение зависимостей  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$  по шкале энергий обусловлено небольшим различием величин  $|\chi^*|$  для обоих фотокатодов и не влияет на погрешность определения  $\langle m_h \rangle$ . Для определения  $\langle m_h \rangle$  по наклону  $\gamma$  зависимости  $\mathcal{E}_{\text{bal}}(\hbar\omega)$  было использовано надёжно измеренное значение  $0.20 \cdot m_0$  «чистой» массы электрона [115,116,117]. Величина  $\langle m_h \rangle$ , определённая таким способом, оказалась равной  $(0.60 \pm 0.15) \cdot m_0$ . Измеренное

значение хорошо согласуется с величиной  $0.54 \cdot m_0$ , полученной из анализа энергий связи свободного А-экситона и экситона, связанного на нейтральном доноре [114]. Близкое значение  $0.52 \cdot m_0$  было получено в [115] путём анализа данных магнетоспектроскопии. В обоих случаях измерялись средние по направлениям значения эффективной массы А-подзоны.

### **4.3. Энергетическая диаграмма границы раздела p-GaN(Cs,O)-вакуум**

Об энергетической диаграмме границы раздела p-GaN(Cs,O)-вакуум в литературе имеется мало точных сведений. Важнейшая характеристика поверхности p-GaN(Cs,O), величина ОЭС, измерена лишь в нескольких работах [5,6,7]. Полученные в этих работах данные сильно различаются и нуждаются в уточнении. В этой связи представляет интерес использовать результаты измерений, проведённых в разделах 4.1 и в 4.2, для уточнения энергетической диаграммы и проанализировать вероятные причины разброса значений ОЭС, полученных разными исследователями.

Полученная в данной диссертации энергетическая диаграмма границы раздела p-GaN(Cs,O)-вакуум представлена на рис. 4.3.1. Её построение было проведено в следующем порядке. Во-первых, как уже было показано выше, величина  $|\chi^*|$ , определённая по ширине энергетического распределения термализованных электронов, составляет 1.7 эВ. Во-вторых, было определено значение истинного электронного сродства  $\chi$  из результатов работы [10], выполненной коллегами автора диссертации. В этой работе с помощью методов Андерсона и РФЭС изучено поведение работы выхода  $\phi$  и поверхностного изгиба зон  $U_{bb}$  при активировании p-GaN до максимума квантовой эффективности. При изучении использовались образцы из той же эпитаксиальной шайбы p-GaN, из которой был изготовлен фотокатод 1, и та же процедура активирования, которая использовалась при создании фотокатодов, исследуемых в данной диссертации. Установлено, что при

активировании р-GaN изменение изгиба зон  $\Delta U_{bb}$  является слабым и не превышает погрешность измерений 0.1 эВ, и, таким образом, изменение работы выхода равно изменению  $\Delta\chi$  электронного сродства: 2.6 эВ. Используя взятое из литературы [5,6] значение сродства на чистой поверхности  $\chi_0=3.3$  эВ, получим, что после нанесения (Cs,O)-слоя электронное сродство  $\chi=0.7$  эВ. В-третьих, поскольку величина изгиба зон есть сумма величин  $|\chi^*|$  и  $\chi$ , то  $U_{bb}=2.4$  эВ. В-четвёртых, работа выхода поверхности с состоянием ОЭС определяется выражением:

$$\phi = \epsilon_g - |\chi^*| - (E_f - E_v) \quad (11),$$

где  $(E_f - E_v)$  – глубина залегания уровня Ферми в запрещённой зоне. Подставив в выражение (11) значения  $\epsilon_g=3.4$  эВ и  $E_f - E_v=0.3$  эВ для GaN, легированного магнием до концентрации дырок  $p \cong 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [6], получим  $\phi=1.4$  эВ. Необходимо отметить, что полученное значение работы выхода совпадает со значением порога внешнего фотоэффекта, измеренным в разделе 4.1, что показывает возможность измерения работы выхода в р-GaN фотоэмиссионным методом.

Полезно сопоставить полученные данные с результатами предыдущих исследователей [5,6,7], полученными другими методами. Для удобства сопоставления результаты сведены в таблицу 1. В таблице видно, что величины  $|\chi^*|$ , представленные во второй и третьей строках таблицы, сильно отличаются от величин  $|\chi^*|$ , представленных в четвёртой и пятой строках таблицы. Как следует из рассматриваемых работ, соответствующих разным строкам таблицы, данные различия превышают возможные погрешности измерений. Определённый вклад в разброс величин  $|\chi^*|$  дают значения  $\Delta\chi$ , различия которых в разных экспериментах могут быть связаны с различиями в составах, способах и температуре нанесения активирующего покрытия. Тем не менее, как видно в таблице, главной причиной разброса  $|\chi^*|$  является

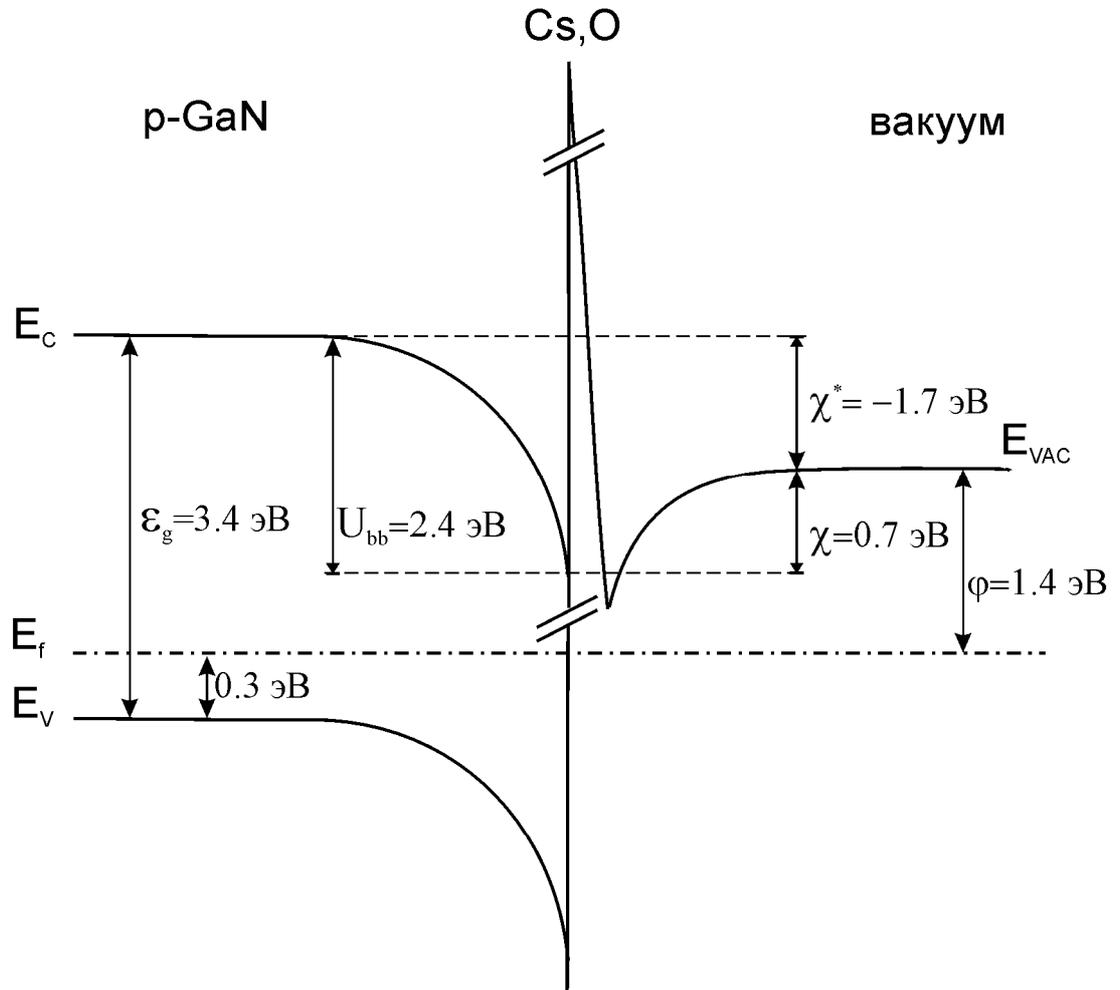


Рис. 4.3.1. Энергетическая диаграмма раздела p-GaN(Cs,O)-вакуум.

разброс величин  $U_{bb}$  поверхностного изгиба зон. Следует отметить, что в образцах, изучаемых в [5] и [7], как и в образцах, изучаемых в данной диссертации, изгиб зон не изменялся при адсорбции цезия. Неизменность  $U_{bb}$  при адсорбции цезия прямо указывает на то, что заряд исходной поверхности p-GaN много больше дополнительного заряда, индуцированного адсорбцией цезия. В то же время существенно меньшее значение  $U_{bb}$  в [6] и его увеличение при адсорбции электроположительного цезия и уменьшение при адсорбции электроотрицательного кислорода, свидетельствуют о существенно меньшей плотности заряда на исходной поверхности образца. В работе [6] для получения атомарно-чистой исходной поверхности использовались ионная бомбардировка с последующим отжигом в вакууме при довольно высокой температуре 900 °С, которые приводят появлению высокой плотности ПС, индуцированных дефектами поверхности. В данной диссертации, как и в [5,7], использовались более щадящие методы приготовления исходной чистой поверхности GaN. Поэтому представляется маловероятным, что существенно бóльшие, чем в [6], изгибы зон и их независимость от адсорбции электроположительного цезия вызваны значительно более высокой плотностью заряженных состояний, индуцированных дефектами. Кажется более правдоподобным, что большие изгибы зон, полученные в [5] и в данной диссертации, обусловлены более сильными внутренними электрическими полями в кристалле GaN. Ключевую роль в большей величине внутреннего поля играет, по-видимому, пьезоэффект в напряжённых слоях GaN, выращенных на  $Al_2O_3$ . В то же время в [6] использовались слои, выращенные на SiC, а в [7] – слои GaN, выращенные на AlN-буферных слоях. В таких образцах остаточные напряжения и, следовательно, пьезополе, существенно меньше из-за лучшего согласования постоянных решёток в слоях фотокатодной гетероструктуры. В результате в [6,7] пьезополе, по-видимому, влияет на величину  $U_{bb}$  слабее, чем в [5] и данной диссертации. Ввиду этого изгиб зон в изучаемых образцах

источник	температура измерений	покрытие	подложка	$\chi_0$ , эВ	$\chi$ , эВ	$\Delta\chi$ , эВ	$ \chi^* $ , эВ	$U_{bb}$ , эВ	$\Delta U_{bb}$ , эВ
данная диссертация	комнатная (295 К)	(Cs,O)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3	0.7	2.6	1.7	2.4	0
[5]	150К	(Cs)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.35	1.1	2.3	2.1	3.1	0
[6]	комнатная	(Cs) (O)	SiC	3.3	1.1 3.6	-2.2 +0.3	0.3 –	1.4 0.8	+0.2 -0.4
[7]	комнатная	(Cs) (Cs,O)	AlN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.6	1.2 1.6	-2.4 -2.0	0.4-0.8 0.0-0.4	1.6-2.0	0

Таблица 1. Параметры энергетической диаграммы границы раздела p-GaN(Cs,O)-вакуум.

в [6,7] меньше, и в [6] он зависит от знака и величины заряда ПС, индуцированных адсорбцией. Следует отметить, что наблюдаемая неизменность  $U_{bb}$  в [7] при адсорбции цезия и кислорода, по-видимому, может быть объяснена недостаточной точностью измерения величины  $\Delta U_{bb}$ .

#### **Результаты и выводы главы 4**

1. Измерены и изучены энергетические распределения фотоэлектронов, эмитированных из p-GaN(Cs,O) в вакуум в окрестности порога межзонных переходов. Установлено, что доля горячих электронов при  $\hbar\omega > E_g$  достигает 20%.
2. Установлено, что в фотоэмиссии электронов из p-GaN(Cs,O) при  $\hbar\omega < E_g$  наряду с поверхностными состояниями существенную роль играют объёмные локализованные состояния в запрещённой зоне, индуцированные дефектами кристаллической структуры p-GaN.
3. Анализ энергетических распределений электронов, эмитированных из валентной зоны p-GaN(Cs,O), показал возможность измерения эффективной массы дырки GaN. Её величина равна  $(0.6 \pm 0.15) \cdot m_0$ .
4. Совокупный анализ энергетических распределений и спектра квантовой эффективности позволил определить параметры энергетической диаграммы границы раздела p-GaN(Cs,O)-вакуум: работу выхода, эффективное электронное сродство, поверхностный изгиб зон.
5. Сопоставление полученных в данной диссертации параметров энергетической диаграммы с результатами предыдущих исследователей позволило установить, что разброс значений ОЭС на изучаемых образцах p-GaN(Cs,O) обусловлен разбросом значений поверхностного изгиба зон, что, по-видимому, вызвано различием пьезоэлектрических полей в фотокатодных гетероструктурах.

**Заключение. Основные результаты и выводы**

1. Экспериментально обнаружена и изучена фотоэмиссия электронов из  $p^+$ -GaAs(Cs,O) при энергии фотонов меньше ширины запрещённой зоны, обусловленная возбуждением электронов из поверхностных состояний.
2. Фотоэмиссия электронов при энергии фотонов меньше ширины запрещённой зоны была впервые использована для измерения работы выхода поверхности  $p^+$ -GaAs(Cs,O) с отрицательным электронным средством.
3. Установлено, что изменение работы выхода поверхности  $p^+$ -GaAs(Cs,O) в электрическом поле, измеренное методом спектроскопии квантовой эффективности фотоэмиссии, соответствует теории Шоттки.
4. Измерены и изучены энергетические распределения фотоэлектронов, эмитированных из  $p$ -GaN(Cs,O) в окрестности порога межзонных переходов.
5. Установлено, что фотоэмиссия электронов из  $p$ -GaN(Cs,O) при энергии фотонов меньше ширины запрещённой зоны обусловлена возбуждением электронов как из поверхностных состояний, так и из объёмных локализованных состояний.
6. Анализ зависимости энергии баллистических электронов, эмитированных из  $p$ -GaN(Cs,O), от энергии фотонов позволил уточнить значение эффективной массы тяжёлых дырок в GaN в направлении  $\Delta$  зоны Бриллюэна. Оно равно  $(0.6 \pm 0.15) \cdot m_0$ , где  $m_0$  – масса электрона в вакууме.
7. Установлено, что исследование фотоэмиссии электронов из  $p$ -GaN(Cs,O) в окрестности порога межзонных переходов позволяет определить основные параметры энергетической диаграммы границы раздела  $p$ -GaN(Cs,O)-вакуум.

Диссертационная работа была выполнена в лаборатории неравновесных явлений в полупроводниках института физики полупроводников СО РАН. Сборка и настройка измерительного стенда, разработка и написание части программного обеспечения стенда для автоматизации измерений, проведение измерений, а также обработка экспериментальных данных выполнялись автором лично. Интерпретация полученных результатов и написание статей проводились совместно с соавторами опубликованных работ.

Автор считает приятным долгом поблагодарить своего научного руководителя А.С. Терехова за предоставление интересной темы, руководство и поддержку работы. Автор благодарен А.В. Язькову и D. Gille за помощь в проведении измерений спектров квантовой эффективности и энергетических распределений фотоэлектронов, эмитированных из p-GaN(Cs,O) в вакуум (разделы 4.1 и 4.2); О.Е. Терещенко за проведение исследований электронных свойств поверхности p-GaN(Cs,O) методами Андерсона и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (раздел 4.3); В.В. Бакину за написание программного обеспечения стенда для автоматизации измерений; Г.Э. Шайблеру, С.Н. Косолобову, В.В. Хатункину, Н.С. Рудой, Е.Х. Хайри за изготовление вакуумных фотодиодов; А.С. Ярошевичу за постоянные консультации по техническим вопросам; В.Л. Альперовичу за полезные дискуссии о физике поверхностных состояний; а также всем сотрудникам лаборатории за повседневную помощь и поддержку, которая способствовала выполнению данной работы.

## Литература

- [1] Белл Р.Л. Эмиттеры с отрицательным электронным сродством. — Москва: «Энергия», 1978. — 192 с.
- [2] Spectroscopy of nonequilibrium electrons and phonons. — Ed. by Shank C.V. and Zakharchenya B.P. — Amsterdam: «Elsevier», 1992. — 307 p.
- [3] Оптическая ориентация. — Под ред. Захарчени Б.П., Майера Ф. — Ленинград: «Наука», 1989. — 408 с.
- [4] Uchiama S., Takagi Y., Nigaki M., Kah H. GaN-based photocathodes with extremely high quantum efficiency. — Appl. Phys. Lett, 2005, v.86, p.103511-3.
- [5] Eysckeler M., Mönch W., Kampen T.U. et al. Negative electron affinity of cesiated p-GaN(0001) surfaces. — J. Vac. Sci. Technol. B, 1998, v.16, №4, p.2224-2228.
- [6] Wu C.I., Kahn A. Electronic states and effective negative electron affinity at cesiated p-GaN surfaces. — J. Appl. Phys., 1999, v.86, №6, p.3209-3212.
- [7] Machuca F., Sun Y., Loakemidi K., Pianetta P., Pease R.F.W. Prospect for high III-nitride electron emitter. — J. Vac. Sci. Technol. B, 2000, v.18, №6, p.3042-3046.
- [8] Tereshchenko O.E., Pakhnevich A.A., Scheibler H.E. et al. GaN-(Cs,O) photocathode for polarized electron source. — Book of abstracts of the workshop «Polarized sources and target» (PST2003), Novosibirsk, Russia, 2003, p.12.
- [9] Пахневич А.А., Шайблер Г.Э., Шевелев С.В. и др. «Фотоприёмник УФ-диапазона с GaN-(Cs) фотокатодом с отрицательным электронным сродством». — Тез. докл. совещания «Актуальные проблемы полупроводниковой фотоэлектроники» («Фотоника-2003»), Новосибирск, Россия, 2003, с.35.
- [10] Пахневич А.А., Бакин В.В., Язьков А.В. и др. Энергетические распределения фотоэлектронов, эмитированных из p-GaN(Cs,O) с

эффективным отрицательным электронным сродством. — Письма в ЖЭТФ, 2004, т.79, №10, с.592-596.

- [11] *Pakhnevich A.A., Yazkov A.V., Bakin V.V. et al.* Quality characterization of NEA-photocathode for PES by beam of photoemission from defect states. — Proc. of the workshop on polarized electron sources and polarimeters (PESP2004), Mainz, Germany, 2004, p.959-964.
- [12] *Пахневич А.А.* Внешний фотоэффект в  $p^+$ -GaAs-(Cs,O) при энергии фотонов меньшей ширины запрещённой зоны. — Тез. Докл. VI всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, Россия, 2004, с.37.
- [13] *Bakin V.V., Pakhnevich A.A., Zhuravlev A.G. et al.* Semiconductor surfaces with negative electron affinity. — e-J. Surf. Sci. Nanotech., 2007, v.5, p.80-88.
- [14] *Пахневич А.А., Бакин В.В., Шайблер Г.Э., Терехов А.С.* Эмиссия баллистических фотоэлектронов из  $p$ -GaN(Cs,O) с эффективным отрицательным электронным сродством. — ФТТ, 2007, т.49, №11, с.1976-1980.
- [15] *Пахневич А.А., Бакин В.В., Шайблер Г.Э., Терехов А.С.* Определение эффективной массы тяжёлых дырок в GaN методом фотоэлектронной спектроскопии. — Тез. Докл. VIII российской молодежной конференции по физике полупроводников («Полупроводники-2007»), Екатеринбург, Россия, 2007, с.309.
- [16] *Sheer J.J., van Laar J.* GaAs-Cs: A new type of photoemitter. — Solid State Commun., 1965, v.3, p.189-193.
- [17] *Turnbull A.A., Evans G.B.* Photoemission from GaAs-Cs-O. — J. Phys. D: Appl. Phys., 1968, v.1, №.2, p.155-160.
- [18] *Соболева Н.А.* Новый класс электронных эмиттеров. — УФН, 1973, т.111, №.2, с.331-353.

- [19] *Ambacher O.* Growth and applications of group III-nitrides. — J. Phys. D: Appl. Phys., 1998, v.31, p.2653-2710.
- [20] *Шретер Ю.Г., Ребане Ю.Т., Зыков В.А., Сидоров В.Г.* Широкозонные полупроводники. — Санкт-Петербург: «Наука», 2001. — 128 с.
- [21] Optoelectronic devices: III-nitrides. — Ed. by Razeghi M. and Henini M. — Amsterdam: «Elsevier», 2004. — 575 p.
- [22] *Дьяконов М.И., Перель В.И., Ясиевич И.Н.* Эффективный механизм энергетической релаксации горячих электронов в полупроводниках р-типа. — ФТП, 1977, т. 11, №7, с.1365-1370.
- [23] *Орлов Д.А., Андреев В.Э., Терехов А.С.* Упругое и неупругое туннелирование фотоэлектронов из зоны размерного квантования на границе раздела  $p^+$ -GaAs(Cs,O) в вакуум. — Письма в ЖЭТФ, 2000, т.71, №4, с.220-224.
- [24] *Бакин В.В., Пахневич А.А., Косолобов С.Н., Шайблер Г.Э., Ярошевич А.С., Терехов А.С.* Преломление термализованных электронов, баллистически эмиттированных в вакуум из  $p^+$ -GaAs-(Cs,O). — Письма в ЖЭТФ, 2003, т. 77, №4, с. 197-201.
- [25] *Бехштедт Ф., Эндерлайн Р.* Поверхности и границы раздела полупроводников. — Москва: «Мир», 1990. — 488 с.
- [26] *Зенгуил Э.* Физика поверхности. — Москва: «Мир», 1990. — 536 с.
- [27] *Margaritondo G.* Interface states at semiconductor junctions. — Rep. Prog. Phys., 1999, v.62, p.765-808.
- [28] *Brillson L.J.* Metal-semiconductor interfaces. — Surf. Sci., 1994, v.299-300, p.909-927.
- [29] *Mönch W.* Metal-semiconductor contacts: electronic properties. — Surf. Sci., 1994, v.299-300, p.928-944.
- [30] *Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М.* Введение в физику поверхности. — Москва: «Наука», 2006. — 490 с.

- [31] *Guichar G.M., Balkanski M., Sébenne C.A.* Semiconductor surface state spectroscopy. — *Surf. Sci.*, 1979, v.86, p.874-887.
- [32] *Araghi-Kozaz H., Brojerdu G., Besançon M., Dolle P., Jupille J.* The role of superoxo-like species in oxidation of alkali metal-precovered GaAs(100) surfaces. — *Surf. Sci.*, 1991, v.251-252, p.1091-1095.
- [33] *Laubschat C., Prietsch M., Domke M. et al.* Switching of band bending at the nonreactive CsO<sub>x</sub>/GaAs(110) interface. — *Phys. Rev. Lett.*, 1989, v.62, №11, p.1306-1309.
- [34] *Magnusson K.O., Reihl B.* Surface electronic structure of submonolayer to full-monolayer coverages of alkali metals on GaAs(110): K and Cs. — *Phys. Rev. B*, 1989, v.40, №11, p.7814-7818.
- [35] *Remmers G., Prietsch M., Laubschat C. et al.* Oxidation of alkali/GaAs(110) interfaces. — *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.*, 1990, v.52, p.79-89.
- [36] *Prietsch M., Domke M., Laubschat C. et al.* Mechanisms of band bending at CsO<sub>x</sub>/GaAs(110) interfaces: Influence of overlayer stoichiometry and interfacial reactivity. — *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1989, v.7, №4, p.986-990.
- [37] *Su C.Y., Spicer W.E., Lindau I.* Photoelectron spectroscopic determination of the structure of (Cs,O) activated GaAs (110) surfaces. — *J. Appl. Phys.*, 1983, v.54, №3, p.1413-1422.
- [38] *Cao R., Miyano K., Kendelewicz T., Lindau I., Spicer W.E.* Low-temperature alkali metal/III-V interfaces: a study of metallization and Fermi level movement. — *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 1989, v.7, №4, p.919-924.
- [39] *Cao R., Miyano K., Kendelewicz T., Lindau I., Spicer W.E.* Metallization and Fermi-level movement at the Cs/GaAs(110) interfaces. — *Phys. Rev. B*, 1989, v.39, №17, p.12655-12663.
- [40] *Wong M., Heskett D., Dinardo N.J., Plummer E.W.* Non-metallic behavior of cesium on GaAs(110). — *Surf. Sci. Lett.*, 1989, v.208, p.1-6.

- [41] *Heskett D., Tang D., Mclean A.B. et al.* Metal-induced states on the GaAs(110) surface probed by angle-resolved photoemission spectroscopy. — *Appl. Surf. Sci.*, 1991, v.48-49, p.260-263.
- [42] *Gregory P.E., Spicer W.E.* Photoemission studies of the GaAs-Cs interface. — *Phys. Rev. B*, 1975, v.12, №6, p.2370-2381.
- [43] *Бенеманская Г.В., Дайнека Д.В., Франк-Каменецкая Г.Э.* Электронные свойства границы раздела Cs/GaAs(110) и формирование метастабильных Cs-кластеров. — *ЖЭТФ*, 2001, т.119, №2, с.342-349.
- [44] *Мусатов А.Л., Смирнов С.Ю.* Спектры поверхностной фотоэдс и поверхностные состояния GaAs(100) с субмоноатомными слоями цезия. — *ФТТ*, 1994, т.36, №1, с.9-19.
- [45] *Терещенко О.Е.* Атомная структура и электронные свойства границы раздела GaAs(100)-(Cs,O). — Дис. канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 1999. — 168 с.
- [46] *Alperovich V.L., Paulish A.G., Terekhov A.S.* Domination of adatom-induced over defect-induced surface states on p-type GaAs(Cs,O) at room temperature. — *Phys. Rev. B*, 1994, v.50, №8, p.5480-5483.
- [47] *James L.W., Antypas G.A., Edgcombe J., Moon R.L., Bell R.L.* Dependence on crystalline face of the band bending in Cs<sub>2</sub>O-activated GaAs. — *J. Appl. Phys.*, 1971, v.42, №12, p.4976-4980.
- [48] *Афанасьев М.В., Филиппов С.Л., Коротких В.Л.* Спектр поверхностных состояний арсенида галлия при адсорбции цезия и кислорода. — *Поверхность*, 1987, т.1, с.107-110.
- [49] *Kane E.O.* Theory of photoelectric emission from semiconductors. — *Phys. Rev.*, 1962, v.127, №1, p.131-141.
- [50] *Gobeli G.W., Allen F.G.* Direct and indirect processes in photoelectronic emission from silicon. — *Phys. Rev.*, 1962, v.127, №1, p.141-149.
- [51] *Ballantyne J.M.* Effect of energy loss on photoemissive yield near threshold. — *Phys. Rev. B*, 1972, v.127, №4, p.1436-1455.

- [52] *Scheer J.J., van Laar J.* Fermi level stabilization at cesiated semiconductor surfaces. — *Solid State Commun.*, 1967, v.5, p.303-306.
- [53] *Drouhin H.-J., Hermann C., Lampel G.* Photoemission from activated gallium arsenide. I. Very-high-resolution energy distribution curves. — *Phys. Rev. B*, 1985, v.31, №6, p.3859-3871.
- [54] *Šantic B.* On the hole effective mass and free hole statistics in wurtzite GaN. — *Semicond. Sci. Technol.*, 2003, v.18, p.219-224.
- [55] *Salvador A., Liu G., Kim W. et al.* Properties of a Si doped GaN/AlGaN single quantum well. — *Appl. Phys. Lett*, 1995, v.67, №22, p.3322-3324.
- [56] *Im J.S., Moritz A., Steuber F. et al.* Radiative carrier lifetime, momentum matrix element, and hole effective mass in GaN. — *Appl. Phys. Lett*, 1997, v.70, №5, p.631-633.
- [57] *Brunner D., Angerer H., Bustarret E. et al.* Optical constants of epitaxial AlGaIn films and their temperature dependence. — *J. Appl. Phys.*, 1997, v.82, №10, p.5090-5096.
- [58] *Muth J.F., Lee J.H., Shmagin I.K. et al.* Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements. — *Appl. Phys. Lett*, 1997, v.71, №18, p.2572-2574.
- [59] *Tsen K.T., Ferry D.K., Botchkarev A. et al.* Direct measurements of electron-longitudinal optical scattering rates in wurtzite GaN. — *Appl. Phys. Lett*, 1997, v.71, №13, p.1852-1853.
- [60] *Kash J.A., Tsang J.C., Hvam J.M.* Subpicosecond time-resolved Raman spectroscopy of LO phonon in GaAs. — *Phys. Rev. Lett*, 1985, v.55, №19, p.2151-2154.
- [61] *Siegle H., Kaczmarczyk G., Filippidis L. et al.* Zone-boundary phonons in hexagonal and cubic GaN. — *Phys. Rev. B*, 1997, v.55, №11, p.7000-7004.
- [62] *Vennéguès P., Leroux M., Dalmaso S. et al.* Atomic structure of pyramidal defects in Mg-doped GaN. — *Phys. Rev. B*, 2003, v.68, p.235214-8.

- [63] *Bandić Z.Z., Bridger P.M., Piquette E.C., McGill T.C.* Electron diffusion length and lifetime in p-type GaN. — *Appl. Phys. Lett*, 1998, v.73, №22, p.3276-3278.
- [64] *Kumakura K., Makimoto T., Kobayashi N. et al.* Minority carrier diffusion length in GaN: dislocation density and doping concentration dependence. — *Appl. Phys. Lett*, 2005, v.86, p.052105-3.
- [65] *Mansour N., Kim K.W., Bannov N.A., Littlejohn M.A.* Transient ballistic transport in GaN. — *J. Appl. Phys.*, 1997, v.81, №6, p.2901-2903.
- [66] *Kozodoy P., DenBaars S.P., Mishra U.K.* Depletion region effects in Mg-doped GaN. — *J. Appl. Phys.*, 2000, v.87, №2, p.770-775.
- [67] *Shiojima K., Sugahara T., Sakai S.* Current transport mechanism of p-GaN Schottky contacts. — *Appl. Phys. Lett*, 2000, v.77, №26, p.4353-4355.
- [68] *Götz W., Johnson N.M., Walker J., Bour D.P., Street R.A.* Activation of acceptors in Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition. — *Appl. Phys. Lett*, 1996, v.68, №5, p.667-669.
- [69] *Götz W., Kern R.S., Chen C.H. et al.* Hall-effect characterization of III-V nitride semiconductors for high efficiency light emitting diodes. — *Mater. Sci. Eng. B*, 1999, v.59, p.211-217.
- [70] *Kozodoy P., Xing H., DenBaars S.P. et al.* Heavy doping effects in Mg-doped GaN. — *J. Appl. Phys.*, 2000, v.87, №4, p.1832-1835.
- [71] *Srite S., Morkoç H.* GaN, AlN and InN: a review. — *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1992, v.10, №4, p.1237-1266.
- [72] *Kampen T.U., Eyckeler M., Mönch W.* Electronic properties of cesium-covered GaN(0001) surfaces. — *Appl. Phys. Lett*, 1998, v.123-124, p.28-32.
- [73] *Dhesi S.S., Stagarescu C.B., Smith K.E. et al.* Surface and bulk electronic structure of thin-film wurtzite GaN. — *Phys. Rev. B*, 1997, v.56, №16, p.10271-10275.

- [74] *Simpkins B.S., Yu E.T., Waltereit P., Speck J.S.* Correlated scanning Kelvin probe and conductive atomic force microscopy studies of dislocation in gallium nitride. — *J. Appl. Phys.*, 2003, v.94, №3, p.1448-1453.
- [75] *Ambacher O., Rieger W., Ansmann P. et al.* Sub-bandgap absorption of gallium nitride determined by photothermal deflection spectroscopy. — *Solid State Commun.*, 1996, v.97, №5, p.365-370.
- [76] *Torvik J.T., Pankove J.I., Nakamura S., Grzegory I., Porowski S.* The effect of threading dislocations, Mg doping, and etching on the spectral responsivity in GaN-based ultraviolet detectors. — *J. Appl. Phys.*, 1999, v.86, №8, p.4588-4593.
- [77] *Qiu C.H., Hoggatt C., Melton W., Leksono M.W., Pankove J.I.* Study of defect states in GaN films by photoconductivity measurement. — *Appl. Phys. Lett.*, 1995, v.66, №20, p.2712-2714.
- [78] *Qiu C.H., Pankove J.I.* Deep levels and persistent photoconductivity in GaN thin films. — *Appl. Phys. Lett.*, 1997, v.70, №15, p.1983-1985.
- [79] *Haag H., Hönerlage B., Briot O., Aulombard R.L.* Influence of defect states on the nonlinear optical properties of GaN. — *Phys. Rev. B*, 1999, v.60, №16, p.11624-11630.
- [80] *Colton J.S., Yu P.Y.* What determines the emission peak energy of the blue luminescence in highly Mg-doped p-GaN? — *Appl. Phys. Lett.*, 2001, v.78, №17, p.2500-2502.
- [81] *Bermudez V.M.* Study of oxygen chemisorption on the GaN(0001)-(1x1) surface. — *J. Appl. Phys.*, 1996, v.80, №2, p.1190-1200.
- [82] *Machuca F., Liu Z., Sun Y. et al.* Oxygen species in Cs/O activated gallium nitride (GaN) negative electron affinity photocathodes. — *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2003, v.21, №4, p.1863-1869.
- [83] *Pankove J.I., Schade H.* Photoemission from GaN. — *Appl. Phys. Lett.*, 1974, v.25, p.53-55.

- [84] *Афанасьев И.В., Бенеманская Г.В., Вихнин В.С., Франк-Каменецкая Г.Э., Шмидт Н.М.* Осцилляции в спектрах пороговой фотоэмиссии GaN(0001) с субмонослойными Cs покрытиями. — Письма в ЖЭТФ, 2003, т. 77, №5, с. 270-274.
- [85] *Болховитянов Ю.Б., Морозов Б.В., Паулиш А.Г. и др.* Полупрозрачный арсенидгаллиевый фотокатод на стекле с чувствительностью до 1700 мкА/Лм. — Письма в ЖТФ, 1990, т.16, №.7, с.25-29.
- [86] *Pastuszka S., Kratzmann D., Wolf A. et al.* Elucidation of activation layer model by means of measurements of photoelectron energy distribution curves. — AIP Conf. Proc., 1998, v.421, №.1, p.493-494.
- [87] *Tereshchenko O.E., Chikichev S.I., Terekhov A.S.* Composition and structure of HCl-isopropanol treated and vacuum annealed GaAs(100) surfaces. — J. Vac. Sci. Technol. A, 1999, v.17, №5, p.1-7.
- [88] *Rodway D.C., Allenson M.B.* In situ surface study of the activating layer on GaAs(Cs,O) photocathodes. — J. Phys. D: Appl. Phys., 1986, v.19, p.1353-1371.
- [89] *Stocker B.J.* AES and LEED study of the activation of GaAs-Cs-O negative electron affinity surfaces. — Surf. Sci., 1974, v.47, №.2, p.501-513.
- [90] *Терещенко О.Е., Шайблер Г.Э., Ярошевич А.С. и др.* Низкотемпературная методика очистки поверхности p-GaN(0001) для фотоэмиттеров с эффективным отрицательным электронным средством. — ФТТ, 2004, т.46, №10, с.1881-1885.
- [91] *Simpson J.A.* Design of retarding field energy analyzers. — Rev. Sci. Instrum., 1961, v.32, №.12, p.1283-1295.
- [92] *Enloe C.N.* High-resolution retarding potential analyzer. — Rev. Sci. Instrum., 1993, v.65, №.2, p.507-508.
- [93] *Паулиш А.Г.* Исследование электронных свойств поверхности арсенида галлия с адсорбированными слоями цезия и кислорода. — Дис. канд. физ.-мат. наук. — Новосибирск, 1994. — 113 с.

- [94] *Terekhov A.S., Orlov D.A.* Photoelectron thermalization near the unpinned surface of GaAs(Cs,O) photocathode. — SPIE Proc., 1995, v.2550, p.157-164.
- [95] *Комолов С.А.* Интегральная вторично-электронная спектроскопия поверхности. — Ленинград: «Ленинградский университет», 1986. — 180с.
- [96] *Cutler P.H., Davis J.C.* Reflection and transmission of electrons through surface potential barriers. — Surf. Sci., 1964, v.1, p.194-212.
- [97] *Терехов А.С., Орлов Д.А.* Тонкая структура спектров термализованных фотоэлектронов, эмитированных из GaAs с отрицательным электронным средством. — Письма в ЖЭТФ, 1994, т.59, №12, с.827-831.
- [98] *Alperovich V.L., Zaletin V.M., Kravchenko A.F., Terekhov A.S.* The influence of phonons and impurities on the broadening of excitonic spectra in gallium arsenide. — Phys. Stat. Sol. B, 1976, v.77, p.465-472.
- [99] *Абдурахманов К.П., Мирахмедов Ш., Тешабаев А., Худайбердыев С.С.* Особенности распределения плотности состояний в сильно легированном p-GaAs. — ФТП, 1976, т.10, №4, с.658-664.
- [100] *Turner W.J., Reese W.E.* Absorption of laser-type GaAs at 300 and 77 K. — J. Appl. Phys., 1963, v.35, №2, p.350-352.
- [101] *Андреев В.Э.* Размерное квантование и туннелирование электронов в фотоэмиссии из  $p^+$ -GaAs(Cs,O). — Дис. канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2005. — 107 с.
- [102] *Shamirzaev T.S., Zhuravlev K.S., Yakusheva N.A., Petrenko I.P.* New impurity-induced defect in heavily zinc-doped GaAs grown by liquid phase epitaxy. — Semicond. Sci. Technol., 1998, v.13, p.1123-1129.
- [103] *Varshni Y.P.* Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. — Physica, 1967, v.34, p.149-154.
- [104] *Fuchs R., Kliever K.L.* Optical modes of vibration in an ionic crystal slab. — Phys. Rev., 1966, v.140, №6, p.A2076-A2088.

- [105] *Ю П., Кардона М.* Основы физики полупроводников. — Москва: «Физматлит», 2002. — 560 с.
- [106] *Mönch W.* Semiconductor surfaces and interfaces. — Berlin: «Springer-Verlag», 1993. — 366 p.
- [107] *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов, т.1 — Москва: «Мир», 1984. — 456 с.
- [108] *Howorth J.R., Harmer A.L., Trawny E.W., Holtom R., Sheppard C.J.R.* Electric field enhancement of escape probability on negative-electron-affinity surfaces. — Appl. Phys. Lett., 1973, v.23, №3, p.123-124.
- [109] *Мусатов А.Л., Коротких В.Л.* Влияние сильного электрического поля на фотоэмиссию из GaInAs-фотокатодов с отрицательным электронным сродством. — ФТТ, 1978, т.20, №3, с.734-738.
- [110] *Терехов А.С., Орлов Д.А., Ярошевич А.С. и др.* Влияние силы зеркального изображения на фотоэмиссию электронов из GaAs с отрицательным электронным сродством. — ФТТ, 1996, т.38, №1, с.306-309.
- [111] *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. — Москва: «Наука», 1979. — 416 с.
- [112] *Kudrawiec R., Sęk G., Misiewicz J. et al.* Room temperature photoreflectance of different electron concentration GaN epitaxial layers. — Mater. Sci. Eng. B, 2002, v.96, p.284-288.
- [113] *Ансельм А.И.* Введение в теорию полупроводников. — Москва: «Наука», 1978. — 616 с.
- [114] *Merz C., Kanzer M., Kaufmann U., Akasaki I., Amano H.* Free and bound excitons in thin wurtzite GaN layers on sapphire. — Semicond. Sci. Technol., 1996, v.11, p.712-716.
- [115] *Chtchekine D.G., Feng Z.C., Chua S.J., Gilliland G.D.* Temperature-varied photoluminescence and magnetospectroscopy study of near-band-edge emissions in GaN. — Phys. Rev. B, 2001, v.63, №6, p.125211-7.

- [116] *Witowski A.M., Pakula K., Baranowski J.M., Sadowski M.L., Wyder P.* Electron effective mass in hexagonal GaN. — *Appl. Phys. Lett.*, 1999, v.75, №26, p.4154-4155.
- [117] *Drechsler M., Hofmann D.M., Meyer. B.K. et al.* Determination of the conduction band electron effective mass in hexagonal GaN. — *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 1995, v.34, №9B, p.L1178-L1179.