

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

на правах рукописи

Журавлев Андрей Григорьевич

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs  
С АДСОРБИРОВАННЫМИ СЛОЯМИ ЦЕЗИЯ И СУРЬМЫ

Специальность 01.04.10 –  
«Физика полупроводников»

Диссертация  
на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель –  
доктор физико-математических наук,  
профессор В. Л. Альперович

Новосибирск – 2010

## Содержание

Содержание .....	2
Список сокращений и условных обозначений .....	4
Введение .....	5
Глава I. Обзор литературы .....	15
§1.1 Электронные состояния на поверхности полупроводников со слоями адатомов .....	15
§1.2 Атомная структура и электронные состояния поверхности Cs/GaAs .....	25
§1.3 Атомная структура и электронные состояния поверхности Sb/GaAs .....	32
§1.4 Постановка задачи .....	37
Глава II. Методика эксперимента .....	40
§2.1. Образцы .....	40
§2.2 Экспериментальные сверхвысоковакуумные установки .....	43
§2.3 Приготовление атомарно-чистой поверхности GaAs(001) и границ раздела Cs/GaAs(001), Cs/Sb/GaAs(001).....	43
§2.4 Методы определения состава и атомной структуры поверхности полупроводников .....	48
§2.5 Определение изгиба зон и фото-ЭДС на поверхности методом спектроскопии фотоотражения .....	64
Глава III. Электронные свойства поверхности GaAs(001) с адсорбированными слоями цезия .....	75

§3.1 Атомная структура и электронные свойства поверхности Cs/GaAs(001) .....	76
§3.2 Тонкая структура дозовых зависимостей изгиба зон и фото-ЭДС в системе Cs/GaAs(001).....	81
§3.3 Расчет эволюции изгиба зон и сопоставление с экспериментом .	90
§3.4 Гистерезис зависимости изгиба зон от величины покрытия при адсорбции и термодесорбции цезия на поверхности GaAs(001).....	91
§3.5 Кинетика изгиба зон на поверхности Cs/GaAs(001).....	100
Заключение к главе III.....	106
Глава IV. Атомная структура и электронные свойства поверхности GaAs(001) с адсорбированными слоями сурьмы и цезия.....	108
§4.1 Атомная структура и электронные свойства поверхности Sb/GaAs(001) .....	108
§4.2 Атомная структура и электронные свойства поверхности Cs/Sb/GaAs(001).....	116
§4.3 Фотоэмиссионные характеристики поверхности GaAs(001):Sb(Cs,O) .....	123
Заключение к главе IV.....	130
Заключение .....	132
Список литературы .....	135

## Список сокращений и условных обозначений

ДМЭ	дифракция медленных электронов
МЛЭ	молекулярно-лучевая эпитаксия
МОСГЭ	газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений
ОФК	осцилляции Франца-Келдыша
ОЭС	отрицательное электронное сродство
ПС	поверхностное состояние
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ФО	фотоотражение
$\alpha$	коэффициент оптического поглощения
$\varepsilon_g$	ширина запрещённой зоны
$e$	заряд электрона
$E_c$	энергетическое положение дна зоны проводимости
$E_f$	уровень Ферми
$E_v$	энергетическое положение потолка валентной зоны
$E_{vac}$	уровень вакуума
$F$	напряжённость электрического поля
$I_{frac}$	интенсивность дробных рефлексов
$\hbar\omega$	энергия фотона
$\varphi_s$	изгиб зон на поверхности
$m_0$	масса электрона в вакууме
$m_e$	эффективная масса электрона в полупроводнике
$m_h$	эффективная масса дырки в полупроводнике
$T_{cl}$	температура удаления (Cs,O)-слоя
$T_{int}$	температура промежуточного прогрева
$Y$	квантовая эффективность
$\theta$	покрытие адсорбата

## Введение

Вопросы о микроскопической природе электронных состояний и механизмах формирования изгиба зон на поверхностях полупроводников  $A^{III}B^V$  со слоями адсорбатов исследуются и обсуждаются в литературе уже несколько десятилетий, однако ясные и убедительные ответы не получены даже для системы Cs/GaAs, которая считается модельной [1,2] и используется при создании фотоэмиттеров с эффективным отрицательным электронным сродством (ОЭС) [3]. Долгое время считалось, что положение уровня Ферми и величина изгиба зон на поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  с адсорбатами "закрепляются" состояниями универсальных собственных дефектов полупроводника, возникающих благодаря выделению энергии при адсорбции чужеродных атомов [4]. Обратимые изменения изгиба зон на поверхности GaAs при поочередной адсорбции цезия и кислорода, наблюдавшиеся как при низкой [5], так и при комнатной температурах [6], свидетельствует о доминирующем влиянии поверхностных состояний (ПС), обусловленных адатомами [1,2,7], а не собственными дефектами полупроводника. Модель адатом-индуцированных поверхностных состояний, возникающих благодаря гибридизации волновых функций адатомов и атомов полупроводника, позволила объяснить немонотонную зависимость изгиба зон  $\phi_S$  от величины покрытия адсорбата  $\theta$  (измеряемой в монослоях), наблюдавшуюся при нанесении Cs и других щелочных металлов на поверхность p-GaAs [2]. Согласно [1,2,7], при малых  $\theta$  изолированные, невзаимодействующие электроположительные адатомы формируют донорное ПС в запрещённой зоне, которое отдаёт электрон в объём p-GaAs и заряжает поверхность. Как следствие, изгиб зон увеличивается, а затем, когда уровень Ферми на поверхности приближается к адатом-индуцированному донорному уровню, достигает максимального значения. Дальнейшее плавное снижение  $\phi_S$  при увеличении  $\theta$  обусловлено изменением энергетического положения поверхностного донорного уровня под влиянием

адатом-индуцированных микродиполей [7]. Окончательная "стабилизация" величины  $\varphi_s(\theta)$  при  $\theta \geq 0.5$  монослоя (ML) связана с формированием "металлического" спектра ПС, когда происходит конденсация адатомов в металлические кластеры [8], и далее, при  $\theta \geq 1$  ML формируется барьер Шоттки [1,2].

Адсорбированные атомы могут различаться по степени аккомодации (от физадсорбции до хемосорбции) и занимать различные адсорбционные места на поверхности полупроводника. Взаимодействие между адатомами оказывает влияние на состояния, индуцированные отдельными адатомами и может приводить к возникновению новых, "коллективных" ПС. Как следствие, адсорбция должна, в общем случае, порождать сложный спектр ПС, не ограниченный единственным донорным состоянием. Однако проявления такого спектра адатом-индуцированных поверхностных состояний в поведении изгиба зон ранее экспериментально не наблюдались, предположительно, по двум причинам. Во-первых, большая часть ранних исследований проводилась на неполярной грани GaAs(110), которая имеет простую структуру (1×1) [2]. Естественно ожидать, что сложный спектр ПС, обусловленный различием адсорбционных мест, будет формироваться на реконструированной поверхности со сложной поверхностной элементарной ячейкой. Для практически важной полярной грани GaAs(001), которая претерпевает ряд сверхструктурных реконструкций при изменении соотношения мышьяка и галлия в поверхностном слое, было обнаружено, что на Ga-обогащённой поверхности GaAs(001)-(4×2) цезий адсорбируется упорядоченно, соразмерно с атомной структурой подложки, сохраняя реконструкцию (4×2) вплоть до покрытий  $\theta \sim 0.75$  ML, в то время как As-обогащённая поверхность GaAs(001)-(2×4) разупорядочивается уже при малых цезиевых покрытиях, начиная с  $\theta \sim 0.1-0.3$  ML [9]. В связи с этим можно ожидать, что на поверхности GaAs(001) будет проявляться сложный спектр адатом-индуцированных ПС, зависящих от атомной структуры исходной поверхности, однако этот вопрос не

был изучен экспериментально. Во-вторых, для выявления тонких особенностей эволюции изгиба зон, точность использовавшихся ранее традиционных методов измерения дозовых зависимостей  $\varphi_s(\theta)$  с помощью фотоэмиссионной спектроскопии и спектроскопии фотоотражения недостаточна. Таким образом, актуальными задачами являются дальнейшее развитие бесконтактных спектроскопических методов для прецизионного измерения дозовых зависимостей изгиба зон в условиях сверхвысокого вакуума и исследование с помощью этих методов связи между атомной структурой и электронными состояниями границ раздела полупроводников  $A^{III}B^V$  с адсорбатами.

При использовании полупроводниковых ОЭС-фотокатодов в источниках ультра-холодных и спин-поляризованных электронов актуальна задача защиты поверхности активного слоя от загрязнения и окисления на воздухе. Обычно для защиты поверхности GaAs используют слои мышьяка [10]. Еще лучшую защиту может обеспечить другой элемент пятой группы – сурьма, которая является менее летучей, чем мышьяк [11]. Известно, что при нанесении Sb и последующем прогреве формируется Sb-стабилизированная поверхность GaAs(001)-(2×4), на которой часть атомов мышьяка изовалентно замещена атомами сурьмы. Такая поверхность устойчива в существенно более широком диапазоне температур по сравнению с As-обогащённой поверхностью GaAs(001)-(2×4). Можно предположить, что Sb-стабилизированная поверхность окажется более устойчивой и к адсорбции цезия, однако этот вопрос, а также электронные свойства границ раздела Sb/GaAs и Cs/Sb/GaAs и фотоэмиссионные характеристики GaAs:Sb-(Cs,O) фотокатодов ранее не исследовались.

Цель данной работы заключается в экспериментальном исследовании электронных состояний и фотоэмиссионных свойств поверхности GaAs(001) с адсорбированными слоями цезия и сурьмы и связи электронных свойств этой поверхности с её составом и атомной структурой.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Диссертация содержит 146 страниц и включает 45 рисунков и список литературы из 115 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы, сформулирована цель работы, научная новизна результатов, изложены выносимые на защиту положения, даётся краткая аннотация диссертации.

Первая глава включает обзор механизмов формирования поверхностных электронных состояний и формирования изгиба зон на поверхности полупроводников при адсорбции различных атомов. Основное внимание уделяется вопросам взаимодействия атомов цезия и сурьмы с поверхностью GaAs. Приводятся известные из литературы сведения о влиянии цезия и сурьмы на атомную структуру поверхности GaAs(001).

Вторая глава посвящена методике эксперимента. Определение состава и структуры поверхности проводилось стандартными методами Оже-спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии и дифракции медленных электронов. Чистые поверхности GaAs(001) получались удалением оксидов в растворе HCl в изопропиловом спирте в атмосфере сухого азота, переносом в сверхвысоковакуумную установку без контакта с воздухом и последующим прогревом в вакууме. Поверхностное электрическое поле определялось по периоду осцилляций Франца-Келдыша (ОФК) в спектрах фотоотражения (ФО); по величине поля вычислялся изгиб зон. Для повышения точности определения поля использовались эпитаксиальные арсенид-галлиевые  $UP^+$ -структуры с тонкими ( $\sim 100$  нм) нелегированными слоями  $i$ -GaAs, выращенными поверх сильнолегированных слоёв  $p^+$ -GaAs (толщиной  $\sim 1$  мкм и концентрацией акцепторов  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) на полуизолирующих подложках GaAs(001) методами жидкофазной эпитаксии, молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и эпитаксии из металлоорганических соединений (МОСГЭ). Однородность электрического поля в приповерхностном слое  $i$ -GaAs обеспечивает высокую точность ( $\sim 1$ -2%) определения приповерхностного поля и изгиба зон. Для детального измерения

зависимости изгиба зон от покрытия адсорбата в данной работе предложен и реализован новый алгоритм измерения спектров фотоотражения одновременно с непрерывным нанесением адсорбата. В результате таких измерений получается двумерный массив величины сигнала ФО как функции энергии фотонов и времени нанесения адсорбата. Спектр ФО, соответствующий любому заданному покрытию, определялся интерполяцией полученного массива данных. Данный алгоритм позволяет повысить точность измерения зависимости  $\varphi_S(\theta)$ , в несколько раз сократить полное время эксперимента, а также изучать свойства адсорбционных слоёв в неравновесных условиях и процесс релаксации к квазиравновесному состоянию.

Третья глава посвящена изучению атомной структуры и электронных состояний поверхности GaAs(001) с адсорбированными слоями цезия. В §3.1 проведен анализ интенсивности дробных рефлексов картин ДМЭ при упорядоченной и неупорядоченной адсорбции Cs на Ga-обогащённой и As-обогащённой поверхностях GaAs(001), соответственно. Показано, что состав и атомная структура исходной поверхности GaAs(001) существенно влияет на эволюцию изгиба зон при адсорбции цезия. В §3.2 сообщается об обнаружении немонотонного, в виде нескольких максимумов и минимумов, поведения изгиба зон  $\varphi_S(\theta_{Cs})$  при адсорбции цезия и обсуждается возможная природа этого явления. В §3.3 проводится описание "тонкой структуры" зависимости  $\varphi_S(\theta_{Cs})$  в модели последовательного формирования нескольких адатом-индуцированных состояний. В §3.4 показано, что зависимость  $\varphi_S(\theta_{Cs})$  при адсорбции и последующей термодесорбции цезия имеет вид петли гистерезиса. Это означает, что система Cs/GaAs(001) является метастабильной. В §3.5 изучена кинетика изгиба зон, которая наблюдается после выключения цезиевого источника и обусловлена релаксационными процессами в адсорбированном слое цезия.

В четвертой главе исследовано совместное влияние сурьмы и цезия на атомную структуру и электронные свойства поверхности GaAs(001). В §4.1

изучена эволюция атомной структуры и электронных свойств поверхности GaAs(001) при адсорбции и термодесорбции сурьмы. Обнаружена конверсия Ga-обогащённой поверхности GaAs(001) с реконструкцией  $(4 \times 2)$  в Sb-стабилизированную поверхность с реконструкцией  $(2 \times 4)$ . Обнаружены качественные различия в поведении изгиба зон при нанесении сурьмы на As- и Ga-обогащённую поверхности. При адсорбции субмонослойных покрытий сурьмы на As-обогащённой поверхности изгиб зон монотонно возрастает, в то время как на Ga-обогащённой поверхности наблюдается немонотонная дозовая зависимость изгиба зон с максимумом при  $\theta_{\text{Sb}} \sim 0.1 \text{ ML}$ . Сходство в поведении дифракционных картин говорит о том, что различие в поведении изгиба зон обусловлено, по-видимому, различиями в ближнем порядке на границах Sb/GaAs(001) при нанесении Sb на As- и Ga-обогащённые поверхности. При термодесорбции сурьмы наблюдалось уменьшение изгиба зон (вдвое) и фото-ЭДС (в 20-30 раз), свидетельствующее о пассивации электронных состояний на Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001). В §4.2 изучена эволюция атомной структуры и изгиба зон при адсорбции и десорбции Cs на Sb-стабилизированной поверхности с реконструкцией  $(2 \times 4)$ . Результаты сопоставлены с полученными на As-обогащённой поверхности. Показано, что адсорбция Cs на As- и Sb-обогащённых поверхностях приводит как к сходному разупорядочению атомной структуры, так и к близким дозовым зависимостям изгиба зон, которые характерны, по-видимому, для анион-обогащённых поверхностей. После прогрева разупорядоченной поверхности Cs/Sb/GaAs с  $\theta_{\text{Cs}} \sim 1 \text{ ML}$  при температуре  $550^\circ\text{C}$  остаётся около  $0.2 \text{ ML}$  сурьмы и появляется новая реконструкция  $(2 \times 6)$ . Такое поведение качественно отличается от Cs-индуцированных изменений As-обогащённой поверхности  $(2 \times 4)$ , на которой после адсорбции Cs и прогрева при относительно низкой температуре  $T \sim 480^\circ\text{C}$  наблюдается переход к Ga-обогащённой поверхности с реконструкцией  $(4 \times 2)$ . Таким образом, в этих экспериментах проявляется стабилизирующее влияние сурьмы на атомную структуру и электронные состояния поверхности

Cs/Sb/GaAs(001). В §4.3 приведены результаты сравнительного исследования фотоэмиссионных характеристик ОЭС-фотокатодов с сурьмой GaAs:Sb(Cs,O), полученных активированием Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001)-(2×4), и фотокатодов без сурьмы GaAs(Cs,O), полученных активированием Ga-обогащённой поверхности GaAs(001)-(4×2). Для достижения высокого квантового выхода использовалось "двухстадийное" активирование, состоящее в нанесении цезия и кислорода на исходную поверхность, промежуточного прогрева при относительно низкой температуре  $T_{int}$ , приводящего к удалению части активирующего покрытия, и повторного цезий-кислородного активирования, в результате которого достигается приблизительно в полтора раза более высокий квантовый выход фотоэмиссии по сравнению с первым активированием [12]. Перед следующим циклом двухстадийного активирования, для удаления (Cs,O) покрытия проводилась термическая очистка поверхности при более высокой температуре  $T_{cl}$ . Определена оптимальная температура промежуточного прогрева  $T_{int}=500\pm 10^\circ\text{C}$ , при которой достигаются наибольшие значения квантового выхода. Эти значения, полученные в геометрии "на отражение" для ОЭС-фотокатодов с сурьмой и без сурьмы, оказались близкими и лежат в диапазоне 27-31%. Показано, что при многократных циклах активирования квантовый выход уменьшается незначительно (не более чем на 2% за 7 циклов). Таким образом, использование защитных слоёв сурьмы не приводит к уменьшению квантового выхода ОЭС-фотокатодов и позволяет многократно использовать фотокатод путем термической очистки и реактивирования.

#### **На защиту выносятся следующие положения**

1. Алгоритм измерения спектров систем с меняющимися во времени параметрами, разработанный для прецизионного измерения эволюции изгиба зон с помощью спектроскопии фотоотражения при непрерывном нанесении адсорбатов на поверхность GaAs и основанный на интерполяции массива

экспериментальных данных, является универсальным и может использоваться в различных спектроскопических методах.

2. Немонотонное поведение изгиба зон в виде нескольких максимумов и минимумов при адсорбции цезия на Ga-обогащённую поверхность GaAs(001) свидетельствует о формировании сложного квазидискретного спектра поверхностных состояний.

3. Гистерезис зависимости изгиба зон от величины покрытия при адсорбции и термодесорбции цезия свидетельствует о метастабильности системы Cs/GaAs(001), приготовленной при комнатной температуре.

4. Адсорбция сурьмы на As-обогащённую и Ga-обогащённую поверхности GaAs(001) приводит к качественно различному поведению изгиба зон: в первом случае наблюдается монотонная зависимость изгиба зон от концентрации Sb, в то время как во втором – немонотонная дозовая зависимость. Последующий прогрев поверхности Sb/GaAs(001) при  $T \approx 460^\circ\text{C}$  приводит к значительному уменьшению изгиба зон (вдвое) и фото-ЭДС (в 30 раз), что свидетельствует о "пассивации" электронных состояний.

5. Связь между атомной структурой и электронным спектром поверхности GaAs(001), обогащённой сурьмой, мышьяком и галлием, с цезием состоит в следующем. При адсорбции цезия на поверхностях, обогащённых сурьмой и мышьяком, наблюдается сходное разупорядочение атомной структуры и близкие дозовые зависимости изгиба зон. Напротив, на Ga-обогащённой поверхности цезий адсорбируется упорядоченно, что приводит к более сложной зависимости изгиба зон от Cs покрытия. В последующих циклах адсорбции и десорбции цезия сурьма стабилизирует как атомную структуру, так и электронные состояния поверхности GaAs(001).

### **Научная новизна работы**

1. Впервые экспериментально наблюдались немонотонные зависимости изгиба зон от концентрации адатомов в виде нескольких максимумов и минимумов, свидетельствующие о формировании сложного квазидискретного спектра поверхностных состояний в системе полупроводник-адсорбат.

2. Обнаружен гистерезис зависимости изгиба зон от концентрации адатомов цезия при адсорбции и последующей термодесорбции, указывающий на метастабильность системы Cs/GaAs, полученной при комнатной температуре.

3. Впервые изучена эволюция изгиба зон и фото-ЭДС при адсорбции сурьмы на реконструированных поверхностях GaAs(001). На Ga-обогащённой поверхности с реконструкцией (4×2) обнаружена немонотонная зависимость изгиба зон от Sb покрытия, в отличие от монотонной зависимости на As-обогащённой поверхности с реконструкцией (2×4).

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

1. Разработанный алгоритм измерения и обработки спектров фотоотражения при непрерывном нанесении адсорбатов может быть использован в различных спектроскопических методах для исследования систем с параметрами, меняющимися во времени.

2. Экспериментальное обнаружение немонотонных, состоящих из нескольких максимумов и минимумов зависимостей изгиба зон от цезиевого покрытия на поверхности Cs/GaAs(001), свидетельствующих о сложном спектре адатом-индуцированных поверхностных состояний, существенно дополняет картину формирования электронного спектра на границах раздела полупроводник-адсорбат.

3. Изучен вопрос о возможности активирования Sb-стабилизированной поверхности. Оптимизированы условия приготовления ОЭС-фотокатодов для достижения высоких значений квантового выхода.

**Личный вклад** соискателя в диссертационную работу заключается в разработке модифицированной методики спектроскопии фотоотражения и программного обеспечения для автоматизации измерений, проведении экспериментов и анализе полученных данных, проведении модельных расчётов для описания эксперимента. Автор участвовал в обсуждении полученных результатов, подготовке докладов и публикаций.

**Апробация работы.** Полученные результаты работы были представлены на Российских конференциях по физике полупроводников (Санкт-Петербург, 2003; Москва, 2005; Екатеринбург, 2007; Новосибирск, 2009), IX Российской конференции "Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V" (Томск, 2006), 28-ой международной конференции по физике полупроводников (Вена, 2006), международных симпозиумах "Наноструктуры: физика и технология" (Новосибирск, 2007; Владивосток, 2008; Минск, 2009), совещании "Актуальные проблемы полупроводниковой фотоэлектроники" (Новосибирск, 2008), XIV симпозиуме "Нанопизика и наноэлектроника" (Нижний Новгород, 2010), научных семинарах ИФП СО РАН. По результатам диссертации опубликовано 17 работ [13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29].

## Глава I. Обзор литературы

Данная глава включает обзор механизмов формирования поверхностных электронных состояний и изгиба зон на поверхности полупроводников при адсорбции различных атомов. Основное внимание уделяется вопросам взаимодействия адатомов цезия и сурьмы с поверхностью GaAs. Приводятся известные из литературы сведения о влиянии цезия и сурьмы на атомную структуру поверхности GaAs(001).

### **§1.1 Электронные состояния на поверхности полупроводников со слоями адатомов**

Известно, что электронные свойства полупроводников могут существенно зависеть от состояния поверхности. Причина такой зависимости заключается в том, что в ограниченном кристалле, наряду с делокализованными электронными состояниями в разрешенных зонах в объёме, имеются дополнительные *поверхностные состояния* (ПС), локализованные вблизи поверхности. Энергетические уровни локализованных поверхностных состояний могут попадать в запрещённую зону объёмного кристалла, и в этом случае волновые функции затухают в обе стороны от поверхности [30,31,32].

Благодаря захвату электронов или дырок на ПС, образуется поверхностный заряд и изгиб зон, определяющие зонную диаграмму и равновесные свойства полупроводниковых структур. Поверхностные состояния могут также играть роль дополнительных центров рекомбинации и генерации и, таким образом, оказывать существенное влияние на явления, связанные с неравновесными носителями заряда, такие как фотопроводимость и фотоэдс.

Одна из причин возникновения ПС на атомарно-чистой поверхности состоит в обрыве периодического потенциала кристалла. Существование локализованных ПС было впервые теоретически предсказано И.Е. Таммом [33]. В рамках одномерной модели Кронига-Пенни, И.Е. Тамм показал, что обрыв

потенциала может приводить к дополнительным решениям уравнения Шредингера, которые затухают при удалении от поверхности. Поверхностные энергетические уровни можно также объяснить исходя из анализа химических связей в кристалле. С этой точки зрения поверхностные состояния обусловлены возникающими из-за обрыва решётки "болтающимися" орбиталями с неспаренными электронами. Такие ПС принято называть состояниями Шокли [34].

В трёхмерном кристалле вместо дискретных поверхностных уровней возникают двумерные энергетические поверхностные зоны. Благодаря периодичности кристаллического потенциала, состояние электрона в поверхностной зоне можно охарактеризовать квазиимпульсом, параллельным поверхности. На поверхности реальных кристаллов нарушение периодичности, вызванное разупорядочением и различными структурными дефектами, может приводить к локализации электронов в плоскости. В этом случае можно говорить о формировании энергетических зон неоднородно уширенных поверхностных состояний. Перекрывание поверхностных энергетических зон между собой, а также с объёмными зонами может приводить к формированию непрерывных распределений поверхностных состояний в запрещённой зоне [30].

В модели Шокли, каждому атому поверхности должно соответствовать по меньшей мере одно поверхностное состояние. Таким образом, концентрация ПС на идеальной поверхности должна быть равна поверхностной концентрации атомов, которая составляет  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Однако благодаря релаксации поверхности и образованию поверхностных сверхструктур, болтающиеся связи замыкаются друг на друга, поэтому концентрация ПС уменьшается.

Научный и практический интерес представляют поверхностные состояния не только и не столько на атомарно-чистых поверхностях, сколько на поверхностях со слоями адсорбатов, оксидов, а также на границах раздела полупроводник-металл. Такие "несобственные" ПС существенным образом

определяют работу многих полупроводниковых приборов, в том числе барьеров Шоттки. Согласно теории "идеального" контакта металл-полупроводник, высота барьера Шоттки должна быть равна разности работы выхода металла и электронного сродства полупроводника. Однако эксперименты показали слабую зависимость величины барьера Шоттки от работы выхода металла [35], и Бардин объяснил это закреплением уровня Ферми на локализованных состояниях границы раздела металл-тонкий окисел-полупроводник [36].

Микроскопическая природа локализованных поверхностных состояний может быть разнообразной и должна зависеть от состава и атомной структуры поверхности полупроводника, от химической природы адсорбата и характера взаимодействия адатомов с поверхностью. Согласно Бардину [36], локализованные состояния обусловлены структурными дефектами границ раздела. Эта идея была развита в работах Хасегавы и Оно [37] для объяснения положения уровня Ферми на границах раздела различных полупроводников с диэлектриками и металлами. Согласно [37], разупорядочение границы, обусловленное флуктуациями длин и углов связей между атомами, приводит к появлению непрерывного спектра интерфейсных состояний, состоящего из донорных ПС, хвост плотности состояний которых тянется со стороны валентной зоны вглубь запрещённой зоны полупроводника, и акцепторных ПС со стороны зоны проводимости. Плотность состояний определяется степенью разупорядочения. Уровень Ферми закрепляется вблизи уровня зарядовой нейтральности (УЗН), который расположен в запрещённой зоне полупроводника таким образом, что при точном совпадении уровня Ферми с УЗН, заряд поверхности равен нулю. В работах [38,39] закрепление уровня Ферми на идеальном контакте полупроводника с металлом объяснялось без привлечения структурных дефектов, с помощью так называемых металл-индуцированных состояний, возникающих в запрещённой зоне благодаря туннелированию волновых функций электронов металла в полупроводник. Представления о возможности закрепления уровня Ферми на идеальном

контакте металл-полупроводник были развиты в работах [40,41] с учетом поляризации химических связей, возникающих на границе раздела.

Долгое время считалось, что на поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  уровень Ферми "закрепляется" состояниями универсальных собственных дефектов полупроводника, возникающих благодаря выделению энергии при адсорбции чужеродных атомов [4]. Эта точка зрения была предложена Спайсером с сотрудниками и основана на экспериментах по измерению зависимости изгиба зон на поверхности GaAs(110) от величины покрытия при адсорбции различных металлов и кислорода [4,42]. Было обнаружено, что закрепление уровня Ферми происходит уже при малых покрытиях  $\theta \sim 0.1 \text{ ML}$  и не зависит от химической природы адсорбата. В качестве универсальных дефектов рассматривались дефекты перестановки типа "As на месте Ga", а также вакансии. Модель универсальных дефектов Спайсера позднее была распространена на поверхности GaAs с другими кристаллографическими ориентациями и на другие полупроводники  $A^{III}B^V$ . Из этой модели также следовало, что управлять поверхностными состояниями сложно, поскольку дефекты поверхности, рождённые при первом нанесении адсорбата, трудно удалить, не прибегая к термическому отжигу.

С развитием методов эпитаксиального роста и приготовления атомарно-чистых поверхностей появились эксперименты, которые поставили под сомнение справедливость гипотезы Спайсера [42] об универсальных собственных дефектах полупроводника как источнике ПС, закрепляющих уровень Ферми на поверхности и определяющих величину изгиба зон. В работе [43] наблюдались значительные вариации изгиба зон при нанесении различных металлов на поверхность GaAs(001). Убедительным доказательством отсутствия закрепления уровня Ферми стало наблюдение многократных обратимых переключений изгиба зон на поверхности GaAs при поочерёдном нанесении цезия и кислорода. Такие переключения были обнаружены как при низкой [5], так и при комнатной температурах на поверхностях с различной

кристаллографической ориентацией [6]. Эти эксперименты показали, что в системе Cs/GaAs поверхностные состояния, индуцированные адатомами, преобладают над состояниями, обусловленными собственными дефектами поверхности.

Простые качественные представления об адатом-индуцированных поверхностных состояниях могут быть получены из рассмотрения адсорбции электроположительных атомов щелочных металлов на поверхности полупроводника. Картина адсорбции проиллюстрирована на рис.1.1 на примере адсорбции цезия на GaAs p-типа. Благодаря разности электроотрицательностей между щелочным атомом и полупроводником, адатом отдает электрон в объём полупроводника и заряжается положительно, то есть играет роль поверхностного донора. В работе [44] водородоподобные состояния поверхностного донора были рассчитаны в приближении эффективной массы, с учетом скачка диэлектрической проницаемости на границе кристалла и того обстоятельства, что электрон занимает только полупространство, в отличие от мелкой донорной примеси в объёме полупроводника. Такое рассмотрение соответствует, по-видимому, физической адсорбции и не учитывает химического взаимодействия между адатомом и подложкой.

С учетом перекрытия и гибридизации волновых функций адатомов и атомов полупроводника, может сформироваться более глубокое адатом-индуцированное состояние [1]. К сожалению, имеющиеся теоретические расчеты из "первых принципов" для поверхностей полупроводников с адсорбированными атомами щелочных металлов [45,46,47] не позволяют корректно описать эволюцию поверхностных состояний и изгиба зон при увеличении концентрации адатомов.

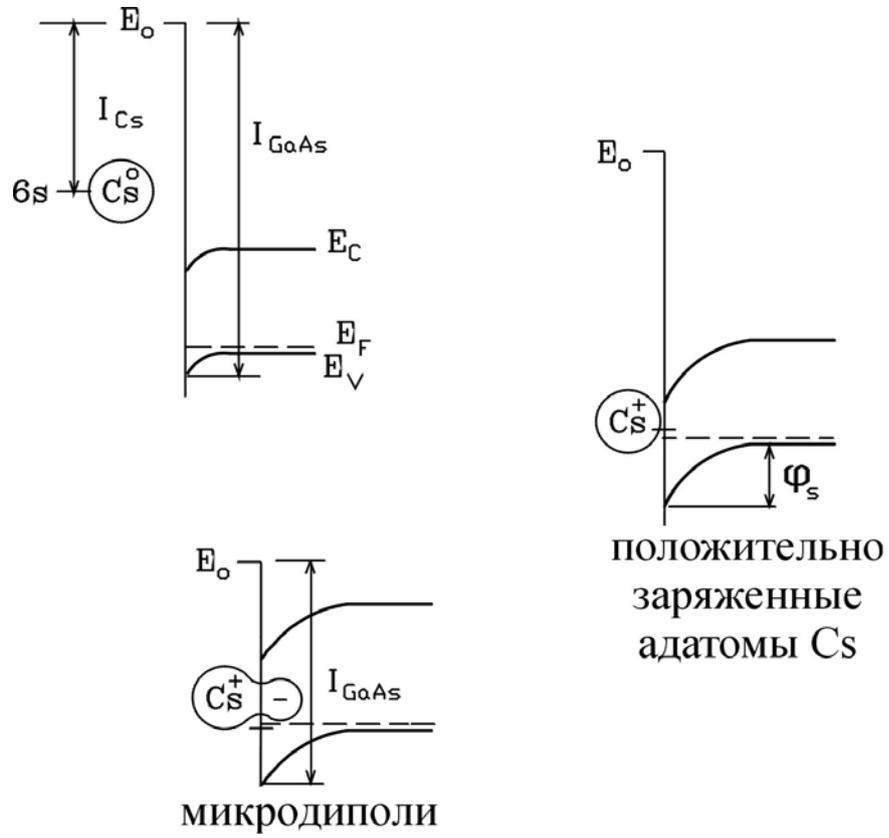


Рис. 1.1. Формирование электронных состояний при адсорбции атомов цезия на поверхность GaAs в рамках модели адатом-индуцированных состояний.

Полуколичественная модель, описывающая поведение уровня Ферми на поверхности полупроводников при адсорбции металлов, представлена в работе Клепайса и Харрисона [7]. Согласно [7], при адсорбции атомы металла индуцируют донорное поверхностное состояние в запрещённой зоне полупроводника (рис.1.1). Поскольку в полупроводнике р-типа это состояние оказывается выше уровня Ферми, происходит переход электронов с поверхностного уровня в объём полупроводника. В результате поверхность заряжается положительно и формируется "макродиполь", состоящий из положительно заряженных адатомов на поверхности и отрицательно заряженных акцепторов в приповерхностной области изгиба зон. С увеличением концентрации адатомов, поверхностный заряд и изгиб зон увеличиваются, и поверхностный уровень приближается к уровню Ферми. Когда поверхностное состояние оказывается ниже уровня Ферми, передачи атомами цезия электронов в объём полупроводника не происходит, и уровень Ферми оказывается "привязанным" к поверхностному состоянию. При этом благодаря разности электроотрицательностей адатомов и атомов полупроводника, происходит частичная передача заряда от адатомов к поверхностным атомам, и на поверхности образуются микродиполи. Микродиполи уменьшают величину электронного сродства; этот эффект используется при создании полупроводниковых фотокатодов [3]. Кроме того, как показано в [7], микродиполи понижают энергию поверхностного состояния относительно потолка валентной зоны.

На рис.1.2 сплошной линией показана рассчитанная в [7] теоретическая зависимость положения уровня Ферми на поверхности р-GaAs от величины цезиевого покрытия. Для полупроводника р-типа положение уровня Ферми относительно потолка валентной зоны на поверхности практически совпадает с величиной изгиба зон. Видно, что на первом этапе нанесения цезия происходит быстрый рост изгиба зон, связанный с зарядкой поверхностных состояний. На

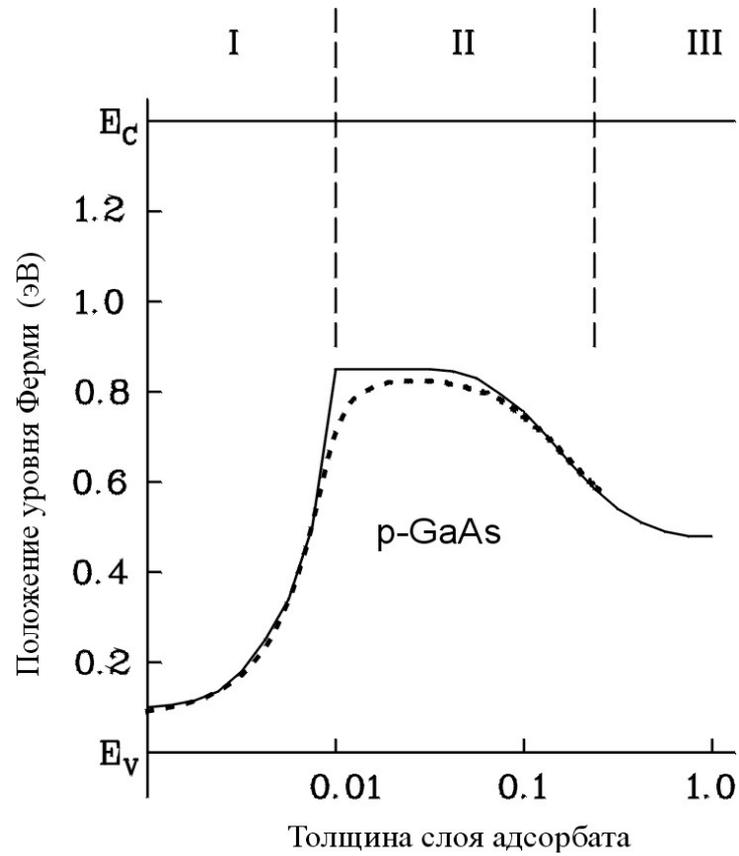


Рис. 1.2. Теоретическая зависимость положения уровня Ферми относительно зон полупроводника на поверхности p-GaAs от цезиевого покрытия. Сплошной линии соответствует зависимость, приведённая в работе [7]. Пунктирной линии – зависимость, рассчитанная нами (см. текст §1.1).

втором этапе зависимость насыщается благодаря закреплению уровня Ферми на поверхностном состоянии. Уменьшение изгиба зон на третьем этапе объясняется воздействием микродиполей, понижающих энергию поверхностного состояния. Так как уровень Ферми оказывается "привязанным" к поверхностному уровню, это понижение приводит к уменьшению изгиба зон. Насыщение изгиба зон при больших покрытиях связывалось авторами [7] с формированием металлического спектра ПС и барьера Шоттки. Таким образом, согласно [7], в зависимости положения уровня Ферми и величины изгиба зон от величины покрытия на поверхности полупроводника р-типа должен наблюдаться экстремум.

Эти предсказания подтвердились в экспериментах по измерению эволюции изгиба зон при адсорбции различных щелочных металлов (Na, K, Rb и Cs) на поверхность p-GaAs(110) [48]. В соответствии с [7], наблюдалась немонотонная зависимость изгиба зон  $\varphi_s$  от величины покрытия  $\theta$ :  $\varphi_s$  быстро увеличивается при малых  $\theta \sim 0.01-0.1$  ML, достигает максимума, затем плавно снижается и выходит на насыщение при  $\theta \geq 0.3-0.5$  ML.

Следует отметить, что на рис.1.2 при покрытии 0.01 ML на расчетной зависимости, изображенной сплошной линией, на границе между первой и второй областью имеется излом. Этот нефизичный излом связан с тем, что в работе [7] отдельно учитывалось влияние микро- и макродиполей на положение уровня Ферми. Пунктирной линией изображена зависимость, рассчитанная нами на основе модели, изложенной в [7], но с более корректным учетом механизма закрепления уровня Ферми и диполь-дипольного взаимодействия. Этот расчет производился следующим образом.

Положение уровня Ферми определялось из уравнения электронейтральности [1,7]:

$$\theta^- = \theta^+ \quad (1),$$

где  $\theta^-$  – концентрация отрицательно заряженных акцепторов,  $\theta^+$  – концентрация положительно заряженных адатомов. Концентрация отрицательно заряженных

акцепторов в области пространственного заряда на единицу площади поверхности равна:

$$\theta^- = \sqrt{\frac{\varphi_s \cdot \varepsilon \cdot N_A}{2 \cdot \pi \cdot e}} \quad (2)$$

где  $\varphi_s = \varphi - \varphi^*$  – изгиб зон,  $\varphi$  – положение уровня Ферми относительно потолка валентной зоны на поверхности полупроводника,  $\varphi^*$  – положение уровня Ферми относительно потолка валентной зоны в объёме полупроводника,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость полупроводника,  $N_A$  – объёмная концентрация примесей в полупроводнике,  $e$  – заряд электрона. Концентрация положительно заряженных адатомов на поверхности равна:

$$\theta^+ = \frac{\theta_0}{1 + \exp[(\varphi - \varphi_0)/k \cdot T]} \quad (3)$$

где  $\theta_0$  – полная концентрация адсорбированных атомов металла,  $\varphi_0$  – положение поверхностного уровня относительно потолка валентной зоны на поверхности полупроводника,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\theta = \theta_0 - \theta^+$  – концентрация нейтральных атомов металла, равная концентрации микродиполей. Благодаря электростатическому взаимодействию микродиполей, происходит уменьшение энергии поверхностного состояния на величину [7]:

$$\Delta\varphi_0 = -2 \cdot \pi \cdot e \cdot p_b \cdot \theta + \frac{2 \cdot e \cdot p_b \cdot \sqrt{\pi \cdot \theta} \cdot (\sqrt{1 + \pi \cdot d^2 \cdot \theta} - 1)}{d} \quad (4)$$

где  $e \cdot p_b$  – дипольный момент микродиполя,  $d$  – расстояние между атомами цезия и атомами полупроводника.

Численно решая систему из четырёх уравнений, мы получили зависимость положения уровня Ферми от величины цезиевого покрытия, которая изображена на рис.1.2 пунктирной линией. Видно, что данная зависимость в целом воспроизводит зависимость, рассчитанную в работе [7], но является гладкой и не содержит излома на границе областей I и II.

Таким образом, при адсорбции атомов металла на поверхность полупроводника происходит образование адатом-индуцированных поверхностных состояний в запрещённой зоне. Захват носителей заряда на эти состояния приводит к зарядке поверхности, возникновению поверхностного электрического поля и изгиба зон. Модель, учитывающая влияние поверхностных микродиполей на энергетическое положение адатом-индуцированного состояния [7], качественно объясняет максимум зависимости изгиба зон от концентрации адатомов (так называемый "овершут"), наблюдавшийся для ряда систем металл-полупроводник при субмонослойных покрытиях [4,5,48].

## **§1.2 Атомная структура и электронные состояния поверхности Cs/GaAs**

### **1.2.1 Cs/GaAs(110)**

Большая часть ранних исследований эволюции изгиба зон в системе Cs/GaAs проводилась на неполярной поверхности арсенида галлия с ориентацией (110), которая имеет простую структуру (1×1) и не претерпевает сложных сверхструктурных перестроек. Преимущество данной грани – легкость получения атомарно-чистой поверхности сколом в вакууме. При получении скола, болтающиеся связи атомов мышьяка и галлия образуют собственные состояния, которые попадают в запрещённую зону (мышьяк образует донорное состояние вблизи валентной зоны, галлий – акцепторное вблизи зоны проводимости). После релаксации поверхности (которая состоит в том, что поверхностные атомы галлия втягиваются вглубь к трем своим соседям, а атомы мышьяка отклоняются наружу от плоскости идеальной поверхности [49,50]), энергия заполненных собственных ПС уменьшается, а пустых – увеличивается. В результате, в объёмной запрещённой зоне нет ПС [51,52], и на чистой поверхности GaAs(110) изгиб зон отсутствует [53].

В работе [54,55] атомная структура поверхности Cs/GaAs(110) изучалась с помощью сканирующей туннельной микроскопии. При малых Cs покрытиях в СТМ изображениях видны одномерные зигзагообразные цепочки цезия, а при больших покрытиях – упорядоченная структура  $c(4\times 4)$ , состоящая из пятиатомных цезиевых кластеров. В работе [56] показано, что образование двумерных Cs кластеров сопровождается появлением в спектре энергетических потерь электронов двух пиков в запрещённой зоне. Первоначально появление этих пиков связывалось с формированием диэлектрического состояния Мотта-Хаббарда в системе Cs/GaAs(110) [56]. Позднее в работе [8] было показано, что аналогичные пики возникают также при адсорбции на поверхности GaAs(110) атомов других щелочных металлов, и что эти пики обусловлены возбуждением локальных плазмонов в двумерных металлических островках щелочных адатомов.

Эволюция изгиба зон при адсорбции различных щелочных металлов на поверхность GaAs(110) изучалась с помощью методики фотоэмиссионной спектроскопии в работах [48,57]. Показано, что на поверхности p-GaAs(110) при адсорбции натрия, калия и цезия наблюдается немонотонная зависимость  $\varphi_s(\theta)$  (так называемый "овершут"): изгиб зон быстро растёт при малых покрытиях  $\theta < 0.01-0.1$  ML, достигает максимума, затем плавно снижается и насыщается при  $\theta \geq 0.3-0.5$  ML. "Овершут" зависимости  $\varphi_s(\theta)$  может быть качественно объяснён в рамках модели адатом-индуцированных состояний с учётом влияния микродиполей на положение донорного состояния относительно краёв зон полупроводника [7] (см. также §1.1).

В работе [57] было проведено количественное сравнение начального участка роста изгиба зон при малых покрытиях с расчетом [7]. Показано, что при низкой температуре  $T \sim 110$  К каждый адатом Cs отдаёт электрон в объём p-GaAs и увеличивает заряд поверхности. Напротив, при комнатной температуре изгиб зон существенно медленнее растёт с увеличением концентрации адатомов на поверхности, то есть "эффективность" зарядки поверхности

оказывается меньше единицы. Можно заключить, что при комнатной температуре значительная часть Cs адатомов создает состояния, лежащие ниже уровня Ферми. Отметим, однако, что в работе [57] этот факт не нашёл удовлетворительного объяснения.

### 1.2.2 Cs/GaAs(001)

В отличие от неполярной грани GaAs(110), поверхность GaAs(001) является полярной и может заканчиваться преимущественно атомами галлия или атомами мышьяка. Термическим удалением в вакууме защитного слоя мышьяка, нанесенного на поверхность эпитаксиального GaAs(001) после выращивания методом МЛЭ [58] или полученного в результате химического удаления оксидов в спиртовом растворе HCl в инертной атмосфере азота [59], можно получить целый ряд сверхструктурных реконструкций, соответствующих переходу от As-обогащённой к Ga-обогащённой поверхности при увеличении температуры прогрева в вакууме.

Состав и атомная структура поверхности GaAs(001) с адсорбированными слоями цезия изучалась в ряде работ [60,61,62,63,64]. В работе [64] методом сканирующей туннельной микроскопии показано, что при нанесении цезия на As-обогащённую поверхность GaAs(001) адсорбированный слой является неупорядоченным: цезий случайным образом садится на димеры мышьяка, на атомы галлия, в промежутки между димерами и не образует каких-либо упорядоченных цепочек и кластеров, в отличие от адсорбции на поверхности скола GaAs(110). Адсорбция цезия на Ga-обогащённой поверхности GaAs(001) методом СТМ не изучалась, поэтому прямых данных о структуре границы раздела Cs/GaAs(001) в литературе нет. В работах [65,66] было показано, что пороговое появление пиков плазменных потерь в спектрах энергетических потерь энергии электронов при  $\theta_{Cs} \geq 0.5$  ML – это общее явление, которое наблюдается не только на поверхности Cs/GaAs(110) [8], но также при адсорбции цезия на поверхностях GaAs с различными кристаллографическими

ориентациями и сверхструктурными реконструкциями, в том числе и на поверхности GaAs(001). Эти результаты косвенно подтверждают общность сценария перехода от разреженного "газа" изолированных щелочных адатомов при малых покрытиях к конденсированной фазе, состоящей из двумерных цезиевых кластеров с металлическим спектром коллективных (плазменных) возбуждений. Причина перехода состоит в том, что при увеличении покрытия, благодаря взаимной деполяризации адатом-индуцированных микродиполей и увеличения степени перекрытия волновых функций соседних адатомов, диполь-дипольное отталкивание между изолированными адатомами сменяется притяжением за счет образования латеральных металлических связей. В [65,66] установлено, что в конденсированной фазе коллективные электронные возбуждения (плазмоны) на поверхности Cs/GaAs(001) слабо зависят от состава и атомной реконструкции исходной поверхности GaAs(001).

В работах [62,64] было показано, что разупорядочение структуры поверхности GaAs(001) при адсорбции цезия проявляется в виде увеличения диффузного фона и уменьшения интенсивности рефлексов в картинах дифракции медленных электронов. В [62] утверждалось, что деградация картин ДМЭ идет одинаково на As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностях. Однако в литературе отсутствовали данные, позволявшие сопоставить скорость деградации на этих поверхностях. Такие данные были получены в работах [9,14]. Результаты приведены на рис.1.3 [14]. Здесь показаны картины дифракции медленных электронов на чистых As-обогащённой (рис.1.3а) и Ga-обогащённой (рис.1.3f) поверхностях и при нанесении цезия. Поверхности с As-обогащённой реконструкцией  $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$  и Ga-обогащённой реконструкцией  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$  получены удалением оксидов в HCl-ИПС и последующем прогревом в вакууме при  $T=450$  и  $560^\circ\text{C}$ , соответственно [10,59,67,68,69,70]. Видно, что при адсорбции цезия на As-обогащённую поверхность наблюдается быстрое ухудшение дифракционных картин, которое проявляется в увеличении

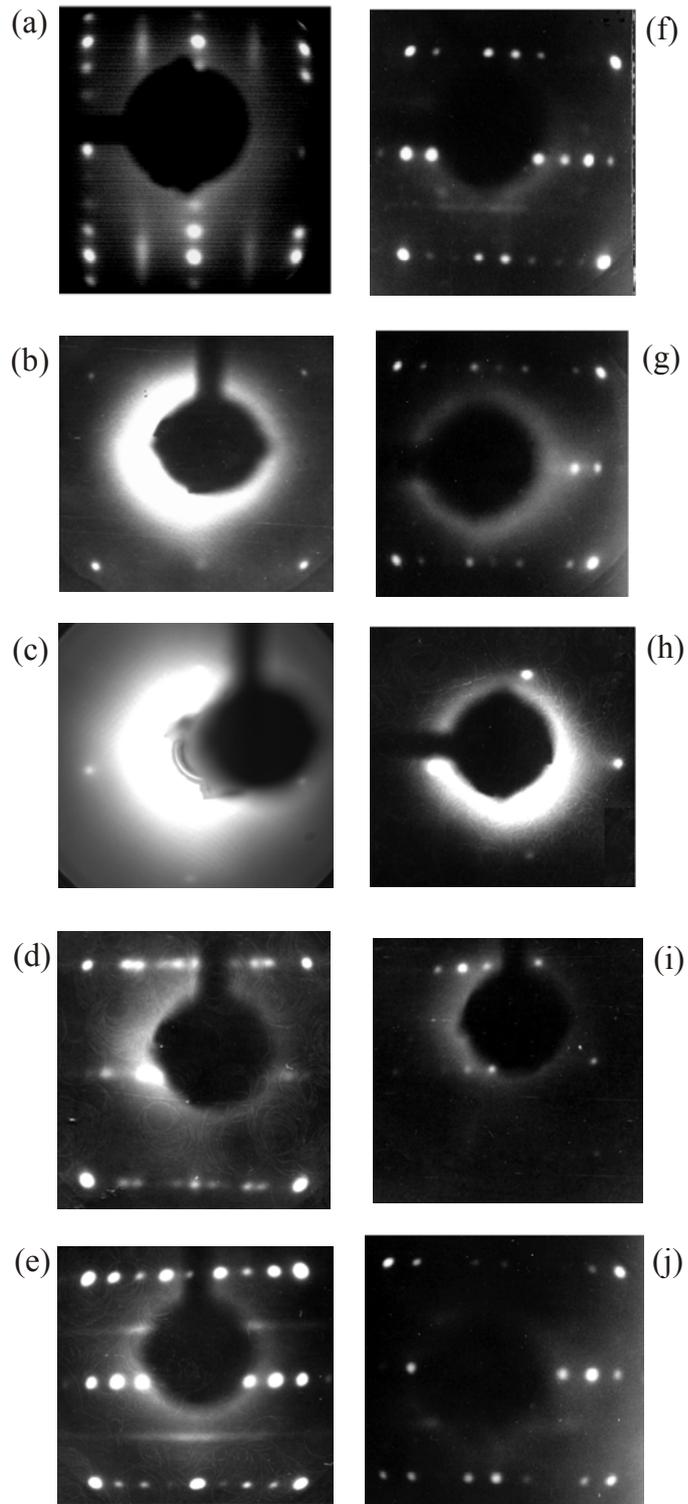


Рис. 1.3. ДМЭ картины As-обогащённой GaAs(001)-(2×4) (a) и Ga-обогащённой GaAs(001)-(4×2) (f) поверхностей при адсорбции цезия ((b,c) и (g,h), соответственно) и последующего прогрева после нанесения 1 ML Cs ((d,e) и (i,j), соответственно). Цезиевые покрытия: (b,g) – 0.5 ML, (c) – 0.7 ML, (h) – 1 ML. Температуры прогрева: (d) – 400°C, (e) – 470°C, (i) – 200°C, (j) – 480°C [14].

диффузного фона и уменьшении интенсивности дробных рефлексов. При покрытии  $\theta_{Cs} \approx 0.3-0.5$  ML дробные рефлексы на дифракционной картине исчезают (рис.1.3b). Увеличение  $\theta_{Cs}$  до 0.7 ML приводит к почти полному исчезновению основных рефлексов (рис.1.3c). Наблюдаемое ухудшение картин связано с разупорядочением поверхности. С другой стороны, на Ga-обогащённую поверхность цезий адсорбируется более упорядоченно. Структура  $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$  отчетливо видна при  $\theta_{Cs} \approx 0.5$  ML (рис.1.3g) и сохраняется вплоть до  $\theta_{Cs} \approx 0.75$  ML. При дальнейшем увеличении покрытия до  $\theta_{Cs} \sim 1$  ML дробные рефлексы исчезают, а диффузный фон увеличивается (рис.1.3h). Тем не менее, при всех цезиевых покрытиях картина дифракции на Ga-обогащённой поверхности остаётся более отчётливой, чем на As-обогащённой поверхности. Различие взаимодействия цезия с As- и Ga-обогащёнными реконструкциями GaAs(001) проявляется также в экспериментах по отжигу поверхности со слоями Cs (рис 1.3 (d,e) и (i,j)). После адсорбции  $\sim 1$  ML цезия на As-обогащённую поверхность при комнатной температуре и отжига при  $T = 400^\circ\text{C}$  наблюдается реконструкция  $(8 \times 1)$  (рис.1.3.d). Последующий отжиг при  $T = 450-470^\circ\text{C}$  приводит к появлению реконструкции  $(4 \times 2)$ . Эта температура примерно на  $\sim 100^\circ\text{C}$  ниже, чем требуется для получения такой же реконструкции без цезия [58,59,67]. Уменьшение температуры Cs-индуцированной конверсии As-обогащённой поверхности в Ga-обогащённую поверхность в работах [9,14] было связано с ослаблением связи атомов мышьяка верхнего слоя с атомами, находящимися во втором слое. На рис.1.3i и рис.1.3j показаны ДМЭ картины после адсорбции  $\sim 1$  ML цезия на Ga-обогащённую поверхность и последующего прогрева при  $200^\circ\text{C}$  и  $480^\circ\text{C}$ , соответственно. В отличие от поверхности Cs/GaAs(001)- $(2 \times 4)$ , поверхность с реконструкцией  $(4 \times 2)$  начинает восстанавливаться уже при температуре  $T \geq 200^\circ\text{C}$ .

Необходимо отметить, что настоящий обратимый фазовый переход на поверхности GaAs наблюдается в квазиравновесных условиях в потоке

мышьяка [71,72,73]. Поэтому обнаруженная Cs-индуцированная конверсия As-обогащённой ( $2\times 4$ ) в Ga-обогащённую ( $4\times 2$ ) поверхности при низкой температуре не является фазовым переходом в чистом виде [9,14]. Данную конверсию можно рассматривать как структурный переход вследствие десорбции мышьяка при повышении температуры прогрева или согласно [50] необратимый фазовый переход.

Электронные свойства, обусловленные поверхностными состояниями – изгиб зон, фотоэдс и интенсивность фотолюминесценции на поверхности GaAs(001) со слоями цезия и кислорода, изучались в работах [6,74,75]. Многократные обратимые переключения изгиба зон при поочередном нанесении цезия и кислорода, обнаруженные в этих работах, показывают, что адатом-индуцированные состояния преобладают над состояниями, индуцированными собственными дефектами для поверхностей GaAs с различными кристаллографическими ориентациями не только при низкой, но и при комнатной температуре. В этих же работах наблюдалась зависимость изгиба зон от покрытия  $\varphi_s(\theta_{Cs})$  с одним максимумом ("овершут"). Такая зависимость качественно согласуется с моделью Клепайса и Харисона [7], однако количественного сравнения не проводилось. В работах [6,74,75] не было изучено влияние атомной структуры исходной чистой поверхности GaAs на эволюцию изгиба зон и фото-ЭДС границы раздела Cs/GaAs(001). Между тем, обнаруженные в [9,14] качественные различия в поведении атомной структуры границы Cs/GaAs(001) при адсорбции цезия на As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностях позволяют предположить, что такое влияние может быть существенным.

Отметим, что в работах [76,77,78], где адсорбция цезия на поверхности GaAs(001) изучалась методом пороговой фотоэмиссии, сообщалось о влиянии состава и структуры чистой поверхности GaAs(001) на электронные состояния границы Cs/GaAs(001). Было показано, что при субмонослойных Cs покрытиях образуются адатом-индуцированные состояния, энергия которых зависит от

реконструкции поверхности. Однако использованный в [76,77,78] метод позволяет изучать только глубокие состояния, лежащие на фоне валентной зоны, которые делокализованы за счёт перемешивания с объёмными состояниями и не участвуют в формировании поверхностного изгиба зон.

### **§1.3 Атомная структура и электронные состояния поверхности Sb/GaAs**

При использовании полупроводниковых ОЭС-фотокатодов в источниках ультра-холодных и спин-поляризованных электронов актуальна задача защиты поверхности активного слоя от загрязнения и окисления на воздухе. Обычно для защиты поверхности GaAs используют слои мышьяка [10,79]. Еще лучшую защиту может обеспечить другой элемент пятой группы – сурьма, которая является менее летучей, чем мышьяк [11]. Возможная проблема использования сурьмы в качестве защитного слоя заключается в том, что после удаления такого слоя на поверхности GaAs остаётся некоторое субмонослойное количество сурьмы, и эта остаточная сурьма должна повлиять на атомную структуру и электронные состояния поверхности GaAs и фотоэмиссионные свойства ОЭС-фотокатодов.

Влияние сурьмы на атомную структуру поверхности GaAs(001) изучалось в ряде работ [11,80,81,82,83,84]. В этих работах показано, что при адсорбции более 1 ML Sb на As-обогащённую поверхность GaAs(001), находящуюся при комнатной температуре, образуется аморфный слой сурьмы. Прогревы в вакууме приводят к десорбции аморфного слоя Sb. При субмонослойных остаточных покрытиях наблюдаются сверхструктурные реконструкции, которые схематично изображены на рис.1.4 [84]. Из рисунка видно, что при температурах прогрева  $T < 200^\circ\text{C}$  поверхность Sb/GaAs(001) остаётся аморфной. При увеличении температуры до  $360^\circ\text{C}$  проявляется гексагональная структура, образованная адатомами сурьмы. Дальнейший отжиг в диапазоне температур  $360^\circ\text{C}$ - $440^\circ\text{C}$  приводит к появлению реконструкции  $(1\times 3)$ .

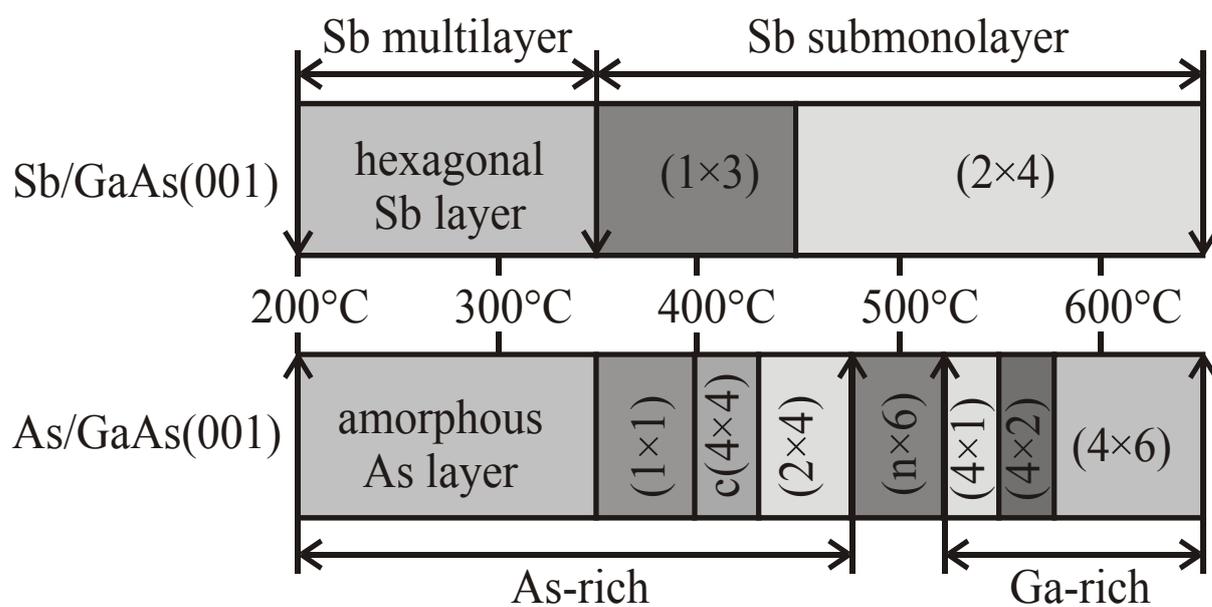


Рис. 1.4. Сверхструктурные перестройки поверхности Sb/GaAs(001) и As/GaAs(001) при термодесорбции сурьмы и мышьяка, соответственно.

Структура поверхности  $\text{Sb}/\text{GaAs}(001)$   $(2 \times 4)$  появляется при  $T = 440^\circ\text{C}$  и остаётся стабильной до  $T = 560^\circ\text{C}$  [84]. По данным работы [11] реконструкция  $(2 \times 4)$  сохраняется и при более высоких температурах  $T \approx 650^\circ\text{C}$ , вплоть до разложения поверхности.

Литературные данные об устройстве поверхностной ячейки  $\text{Sb}$ -стабилизированной реконструкции  $(2 \times 4)$  противоречивы. В работе [84] предполагалось, что поверхностная ячейка  $(2 \times 4)$  содержит три димера сурьмы. Согласно [85], ячейка  $(2 \times 4)$  состоит из двух димеров сурьмы и одного димера мышьяка. Такое устройство ячейки соответствует 0.5 ML сурьмы на поверхности. Наконец, в [83] утверждается, что в ячейке содержится только один димер сурьмы. Возможно, что противоречивость данных об устройстве поверхностной ячейки обусловлена зависимостью этого устройства от деталей методики приготовления  $\text{Sb}$ -стабилизированной поверхности.

Для сравнения эволюция атомной структуры  $\text{Sb}$ -стабилизированной и  $\text{As}$ -обогащённой поверхностей, в нижней части рис.1.4 показаны реконструкции поверхности  $\text{GaAs}(001)$  с защитным слоем мышьяка, полученные прогревом в вакууме [59,70,86]. Видно, что при прогреве такой поверхности наблюдается большое число сверхструктурных реконструкций. По сравнению с  $\text{Sb}$ -стабилизированной поверхностью,  $\text{As}$ -обогащённая поверхность с реконструкцией  $(2 \times 4)$  устойчива в узком диапазоне сравнительно низких температур  $T = 430\text{-}470^\circ\text{C}$ . Можно сделать вывод, что наличие сурьмы на поверхности стабилизирует реконструкцию  $(2 \times 4)$  вплоть до высоких температур  $T \approx 560^\circ\text{C}$  [84].

В работе [83], на основе данных, полученных методом СТМ, построена картина формирования  $\text{Sb}$ -стабилизированной поверхности  $\text{GaAs}(001)$ . Согласно этой картине, при адсорбции сурьмы на  $\text{As}$ -обогащённой поверхности происходит разрыв димеров мышьяка и, как следствие, пропадает период  $2 \times$ . На оборванные связи мышьяка присоединяются димеры сурьмы, ориентированные перпендикулярно бывшим димерам мышьяка. Отжиг при

температуре  $400^{\circ}\text{C}$  приводит к формированию цепочек сурьмы и реконструкции  $(1\times 3)$ . Последующий прогрев при  $T=440-560^{\circ}\text{C}$  приводит к появлению реконструкции  $(2\times 4)$  [84]. Период  $2\times$  связан с димерами сурьмы в поверхностном слое. Авторы работы [83] отмечают, что на Sb-стабилизированной поверхности с реконструкцией  $(2\times 4)$  очень мало изломов ступеней по сравнению с As-обогащённой поверхностью GaAs(001)- $(2\times 4)$ . Это значит, что Sb-стабилизированная поверхность  $(2\times 4)$  более упорядочена и, возможно, содержит меньшую концентрацию ПС, индуцированных дефектами.

В работах [11,83,84,85] для получения Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001)- $(2\times 4)$ , в качестве исходной использовалась As-обогащённая поверхность GaAs(001)- $(2\times 4)$ . Представляет интерес сравнение эволюции атомной структуры As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностей при адсорбции и последующей десорбции сурьмы и выяснение возможности получения Sb-стабилизированной поверхности из Ga-обогащённой поверхности с реконструкцией  $(4\times 2)$ .

Электронные свойства поверхностей GaAs со слоями сурьмы изучались в очень небольшом числе работ. В [87] с помощью фотоэмиссионной спектроскопии изучена эволюция изгиба зон при адсорбции сурьмы на неполярную грань GaAs(110). Показано, что при увеличении покрытия изгиб зон увеличивается и затем насыщается на значении  $\phi_S \approx 0.6$  эВ в области покрытий  $\theta_{\text{Sb}} \sim 1$  ML. После отжига при  $T = 330^{\circ}\text{C}$  изгиб зон уменьшается вдвое. В ранней работе Людеке [88] на основании простой модели гибридизации орбиталей атомов сурьмы и собственных атомов полупроводника рассмотрен вопрос о поверхностных состояниях, индуцированных адсорбцией сурьмы на поверхности (001) нескольких полупроводников  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ , включая GaAs(001). Согласно [88], пустые Sb-индуцированные ПС лежат вблизи дна зоны проводимости, заполненные лежат на фоне валентной зоны, а в запрещенной зоне нет Sb-индуцированных ПС, которые могли бы привести к появлению изгиба зон. К сожалению, приведенные в [88] экспериментальные

данные по спектрам энергетических потерь электронов не позволяют подтвердить или опровергнуть этот вывод. Измерений эволюции изгиба зон на поверхности GaAs(001) при адсорбции сурьмы ранее не проводилось.

В известной литературе нет также данных об эволюции атомной структуры и электронных свойств Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001) при адсорбции цезия. Между тем, такие данные представляют как научный, так и практический интерес. Научный интерес связан с возможностью установления связей в поведении атомной структуры и поверхностных электронных состояний при адсорбции цезия поверхности GaAs(001) с различным исходным составом и атомной структурой. Практический интерес связан с проверкой возможности использования сурьмы в качестве защитного слоя фотокатодных структур и поиском путей улучшения параметров полупроводниковых ОЭС-фотокатодов.

Известно, что наиболее высокий квантовый выход (Cs,O)/GaAs(001) фотокатодов получается при активировании Ga-обогащённой поверхности с реконструкцией (4×2) [17]. Возможно, этот факт связан с более упорядоченной, сохраняющей атомную структуру адсорбцией цезия на Ga-обогащённой поверхности, по сравнению с As-обогащённой реконструкцией (2×4), которая разрушается уже при субмонослойных покрытиях цезия. Как было показано выше, при адсорбции сурьмы и последующем прогреве в вакууме происходит изовалентное замещение поверхностных атомов мышьяка на атомы сурьмы с образованием Sb-стабилизированной реконструкции, которая стабильна вплоть до высоких температур  $T \approx 560^\circ\text{C}$  [84]. Поэтому, можно надеяться, что квантовый выход при активировании цезием и кислородом такой Sb-стабилизированной поверхности будет не меньше (а возможно и больше), чем на Ga-обогащённой поверхности. Чтобы проверить эту гипотезу необходимо провести сравнительное активирование Sb-стабилизированной и Ga-обогащённой поверхностей GaAs(001).

Следует отметить, что попытки улучшить параметры GaAs(Cs,O) фотокатодов с помощью добавления сурьмы в активирующее (Cs,O) покрытие предпринимались в работе [89]. Авторы [89] установили, что нанесение сурьмы приводит к падению тока эмиссии фотокатода на любой стадии активирования поверхности GaAs. Поэтому в начале проводилось активирование поверхности p-GaAs цезием и кислородом, затем малыми порциями наносилась сурьма, так чтобы небольшое уменьшение квантового выхода можно было компенсировать последующей экспозицией цезия и кислорода. Результат работы [89] состоит в том, что сурьма не увеличивает квантовый выход фотокатода, но несколько улучшает его стабильность. Фотоэмиссионные свойства GaAs:Sb(Cs,O), приготовленных путём активирования цезием и кислородом Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001), ранее не изучались.

#### **§1.4 Постановка задачи**

Обзор литературы показывает, что на атомарно-чистой поверхности GaAs(001), в зависимости от соотношения галлия и мышьяка в поверхностном слое, можно получить целый ряд сверхструктурных реконструкций. Показано, что атомная структура границы раздела Cs/GaAs(001) существенно зависит от состава и реконструкции исходной чистой поверхности: As-обогащённая поверхность разупорядочивается уже при малых Cs покрытиях, в то время как на Ga-обогащённой поверхности цезий адсорбируется более упорядоченно. Спектр коллективных электронных возбуждений – локальных плазмонов в двумерных цезиевых кластерах, которые формируются при больших покрытиях  $\theta_{Cs} \geq 0.5$  ML, универсален и слабо зависит от атомной структуры исходной поверхности. В то же время, влияние состава и атомной структуры поверхности GaAs(001) на спектр одночастичных цезий-индуцированных поверхностных состояний, определяющих изгиб зон и другие электронные свойства поверхности Cs/GaAs(001), изучено недостаточно. Измерявшиеся ранее зависимости изгиба зон от Cs покрытия имели вид кривых с одним

максимумом и могут быть качественно объяснены в простой модели единственного цезий-индуцированного поверхностного состояния. Вопрос о возможности проявления сложного спектра адатом-индуцированных ПС в поведении изгиба зон при адсорбции цезия на реконструированных поверхностях GaAs(001) оставался открытым. Важные вопросы, касающиеся атомной структуры и электронных состояний границы раздела Cs/GaAs(001), состоят также в том, в какой степени равновесными и стабильными (или метастабильными) являются эта граница и соответствующие адатом-индуцированные состояния по отношению к прогревам, стимулирующим диффузию и аккомодацию адатомов.

Защитные свойства слоев сурьмы и атомная структура Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001), на которой часть атомов мышьяка изовалентно замещена атомами сурьмы, изучены в ряде работ. В то же время, электронные состояния, возникающие на поверхности GaAs(001) при адсорбции и термодесорбции сурьмы, изучены недостаточно. Ранее не исследовались влияние цезия на структуру и электронные свойства Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001), а также фотоэмиссионные свойства GaAs:Sb(Cs,O) фотокатодов с отрицательным электронным средством. Такие исследования представляют интерес для выяснения природы адатом-индуцированных поверхностных состояний, возникающих в системе Cs/GaAs(001) при адсорбции на поверхности GaAs(001) с различным составом и атомными реконструкциями, поскольку Sb-стабилизированная поверхность GaAs(001)-(2×4) является анион-терминированной, как и As-обогащённая поверхность, и в то же время термически устойчива, подобно Ga-обогащённой поверхности. Практический интерес изучения поверхности Cs/Sb/GaAs(001) и фотоэмиссионных свойств GaAs:Sb(Cs,O) фотокатодов связан с выяснением возможности использования сурьмы в качестве защитного слоя фотокатодных структур и поиском путей улучшения параметров полупроводниковых ОЭС-фотокатодов.

Цель диссертационной работы заключается в экспериментальном исследовании электронных состояний и фотоэмиссионных свойств поверхности GaAs(001) с адсорбированными слоями цезия и сурьмы и связи электронных свойств с составом и атомной структурой. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи.

1. Усовершенствовать методику спектроскопии фотоотражения для повышения точности измерения зависимостей изгиба зон и фото-ЭДС на поверхности полупроводников от концентрации адсорбатов.

2. Изучить процесс генерации и удаления электронных поверхностных состояний при адсорбции и последующей термодесорбции цезия на поверхностях GaAs(001) с различным составом и атомной структурой.

3. Установить связь между атомной структурой и электронными состояниями реконструированных поверхностей GaAs(001) при адсорбции и термодесорбции сурьмы и цезия.

4. Изучить фотоэмиссионные характеристики фотокатодов с эффективным отрицательным электронным средством на основе GaAs:Sb(Cs,O).

## Глава II. Методика эксперимента

Эта глава посвящена использовавшимся в данной работе методам приготовления и исследования поверхности полупроводников со слоями адсорбатов. В §2.1 дано описание эпитаксиальных GaAs структур. В §2.2 приведены схемы сверхвысоковакуумных установок, на которых проводились эксперименты. В §2.3 рассмотрены методы приготовления атомарно-чистых поверхностей GaAs(001) с различным составом и реконструкциями, а также поверхностей с адсорбированными слоями цезия и сурьмы. В §2.4 кратко рассмотрены основы методов определения состава поверхности с помощью электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомной структуры с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ). В §2.5 изложен метод определения изгиба зон и фото-ЭДС на поверхности с помощью спектроскопии фотоотражения. Особое внимание уделено модификации алгоритма измерения спектров фотоотражения, позволившей значительно увеличить точность измерения дозовых зависимостей изгиба зон при нанесении адсорбатов и сократить время эксперимента.

### §2.1. Образцы

Для минимизации влияния объемных дефектов на электронные свойства поверхности использовались эпитаксиальные слои, выращенные методами жидкофазной эпитаксии, молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и эпитаксии из металлоорганических соединений (МОСГЭ). Преимущество МЛЭ состоит в возможности выращивания структур с резкими (толщиной  $\sim 1$  ML) границами между слоями. Метод МОСГЭ даёт, как правило, более размазанные границы, но зато более гладкую поверхность структуры.

С целью точного определения величины приповерхностного поля методом спектроскопии фотоотражения (см. §2.5), в данной работе использовались специальные эпитаксиальные  $UP^+$ -структуры с однородным электрическим полем вблизи поверхности. На рис.2.1 показана  $UP^+$ -структура и её зонная диаграмма. На полуизолирующей подложке GaAs(001) выращен сильнолегированный слой  $p^+$ -GaAs с концентрацией акцепторов  $N_A \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и толщиной  $d_b \approx 1$  мкм. В качестве акцепторной примеси использовался углерод. Поверх слоя  $p^+$ -GaAs выращен нелегированный слой  $i$ -GaAs толщиной  $d_i \approx 0.1$  мкм. Остаточная концентрация примесей в этом слое составляла  $\leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . При этом длина экранирования больше толщины  $i$ -слоя, поэтому электрическое поле в приповерхностной области однородно. Это позволяет наблюдать большое число осцилляций Франца-Келдыша в спектрах фотоотражения и, как следствие, определять электрическое поле и рассчитывать величину изгиба зон  $\varphi_s$  с высокой точностью.

Для изучения фотоэмиссии из GaAs при активировании поверхности цезием и кислородом до эффективного отрицательного электронного сродства использовались гетероструктуры GaAs/AlGaAs. На полуизолирующей подложке GaAs выращивался буферный слой  $p^+$ -GaAs толщиной  $d_b \approx 0.5$  мкм легированный цинком до концентрации  $N_A = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Затем слой  $p^+$ -AlGaAs ( $d \approx 0.5$  мкм  $N_A \approx 6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) и активный слой  $p^+$ -GaAs ( $d \approx 2.5$  мкм  $N_A \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Слой AlGaAs препятствует диффузии фотоэлектронов, рожденных в активном слое, от поверхности и их рекомбинации в объёме. Таким образом, увеличивается квантовый выход электронов в вакуум.

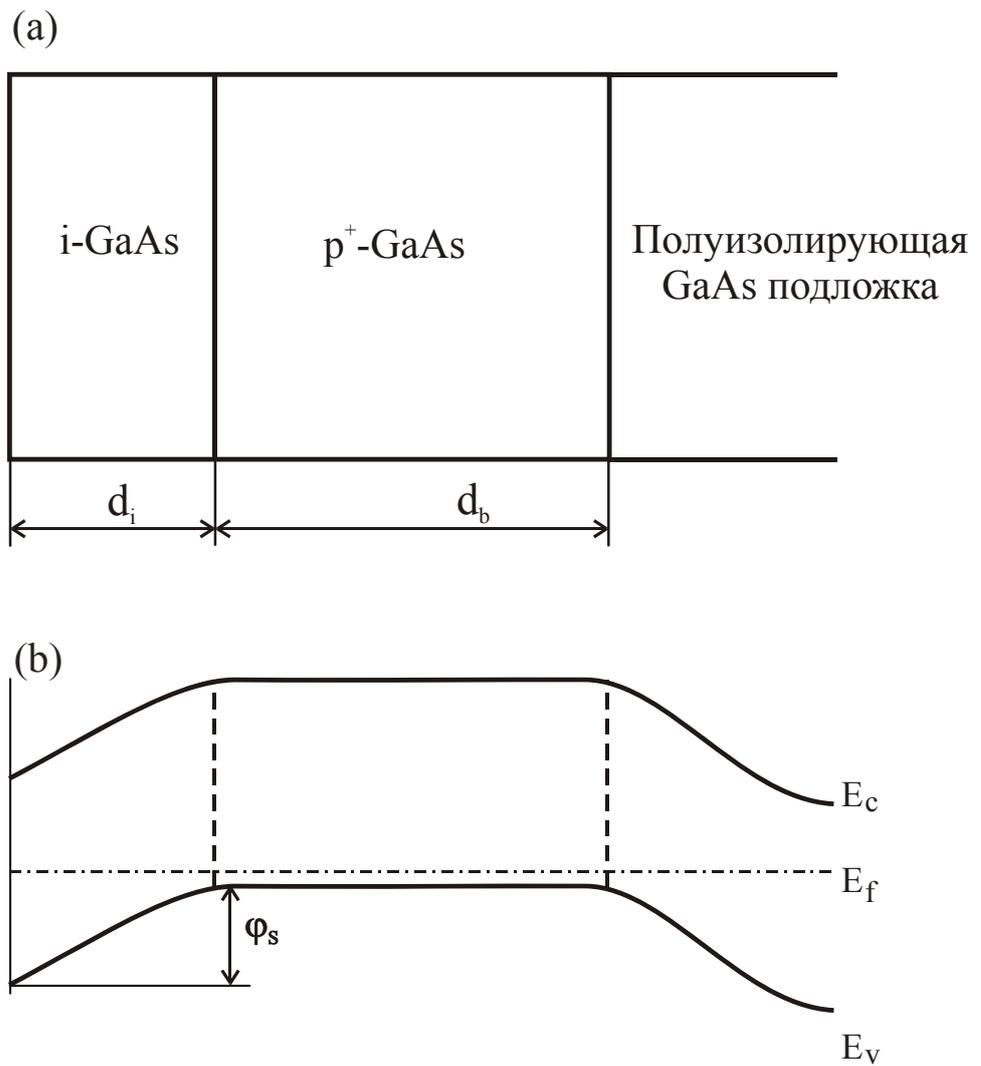


Рис. 2.1. UP<sup>+</sup> - структура (a) и её зонная диаграмма (b).

## **§2.2 Экспериментальные сверхвысоковакуумные установки**

Все эксперименты выполнялись на двух сверхвысоковакуумных (СВВ) установках: электронном спектрометре ADES-500 производства VG Scientific и изготовленной в ИФП СО РАН установке для исследования поверхности методами оптической спектроскопии EBD-5. В обеих установках есть шлюзовые камеры, совместимые с технологией приготовления и закрытого переноса образцов в вакуум в атмосфере азота.

Изучение электронных свойств проводилось на установке EBD-5, схема которой представлена на рис.2.2. Для определения состава поверхности установка оборудована Оже-спектрометром. Установка состоит из аналитической и шлюзовой камер, а также системы вакуумных насосов. Для оптических экспериментов установка снабжена кварцевым окном, что позволяет использовать световые пучки с энергиями фотонов до 6 эВ.

Измерение атомной структуры поверхности методом дифракции медленных электронов и состава методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии, производилось на установке ADES-500. Схема этой установки представлена на рис.2.3. Обработка и перенос образцов в установки производились одинаково и описаны ниже в §2.3.

## **§2.3 Приготовление атомарно-чистой поверхности**

### ***GaAs(001) и границ раздела Cs/GaAs(001), Cs/Sb/GaAs(001)***

#### **2.3.1 Приготовление чистой поверхности GaAs(001) и нанесение адсорбатов**

В данной работе использовалась методика приготовления атомарно-чистой поверхности GaAs(001), разработанная и описанная ранее в [10,59,67,68,69,70]. Эта методика состояла в химическом удалении оксидов в инертной атмосфере азота, переносе в сверхвысоковакуумную установку без

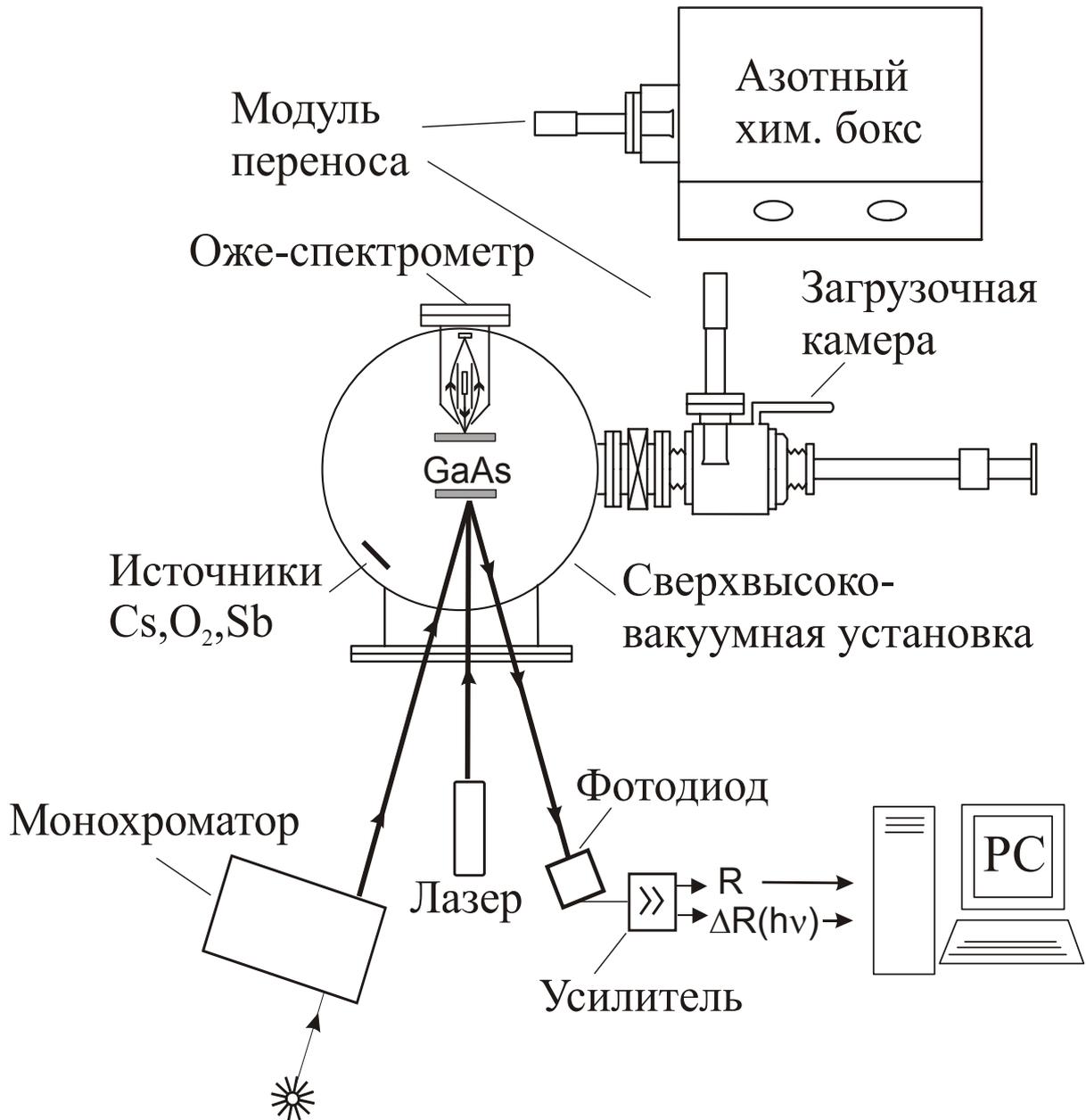


Рис. 2.2. Схема сверхвысоковакуумная установка EBD-5 и измерения спектров фотоотражения на образце, помещённом в аналитическую камеру.

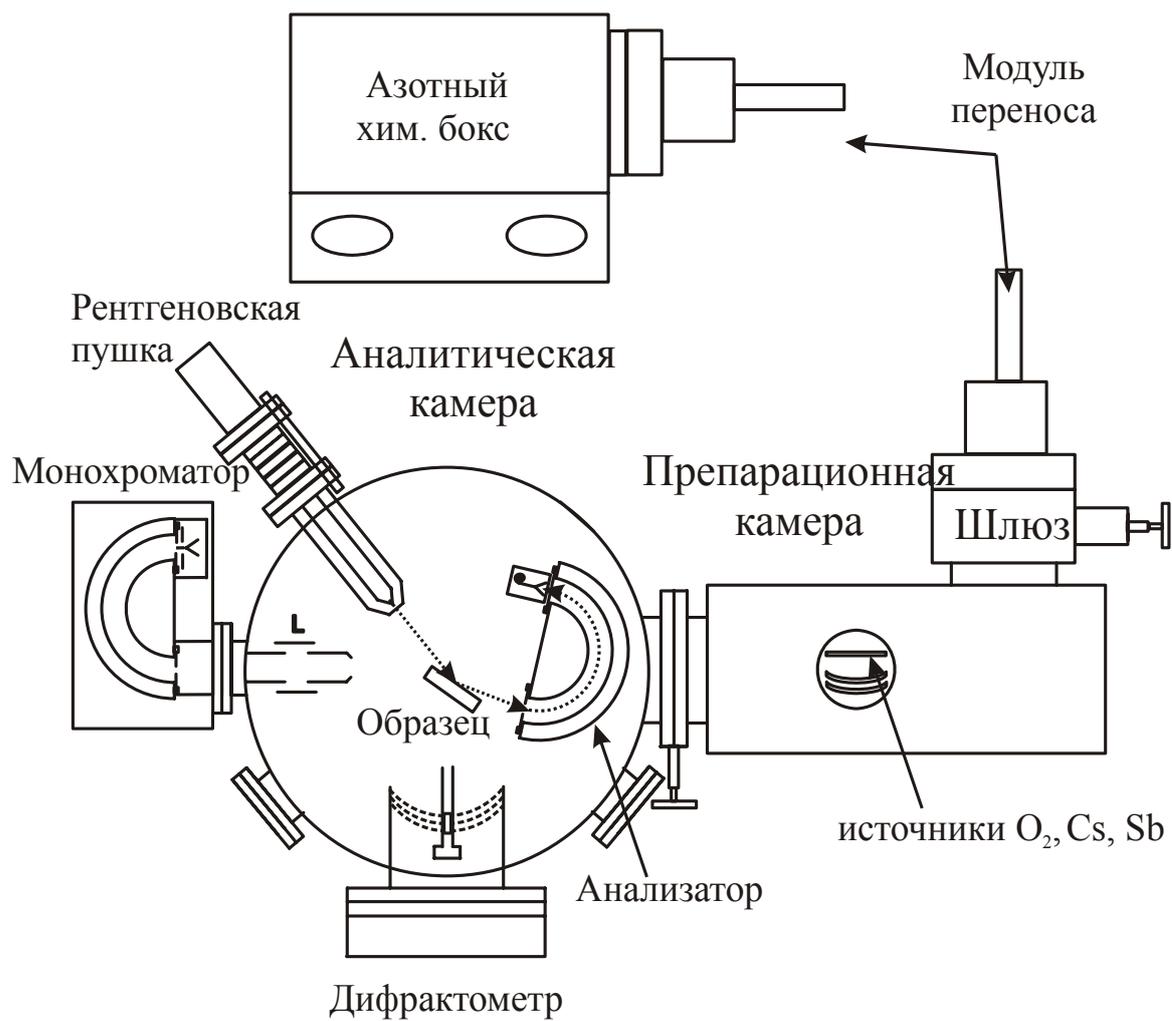


Рис. 2.3. Схема сверхвысоковакуумной установки ADES-500.

контакта с лабораторной атмосферой и последующем прогреве в вакууме. Химическая обработка поверхности проводилась в перчаточном боксе, наполненном азотом. Для удаления оксидов образец помещался на 1 минуту в насыщенный раствор HCl в изопропиловом спирте [10]. Затем образец дважды промывался в изопропиловом спирте, сушился в потоке сухого азота, крепился в металлический держатель и помещался в герметичный модуль переноса, также наполненный азотом. Модуль переноса с образцом устанавливался на предварительно наполненную азотом шлюзовую камеру установки EBD-5 (рис.2.2). После установки модуля переноса шлюзовая камера откачивалась роторным, цеолитовым и магниторазрядным насосом до давления  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  Па. В аналитической камере постоянно поддерживалось давление на уровне  $5 \cdot 10^{-9}$  Па. Затем образец перегружался в аналитическую камеру. В аналитической камере с помощью радиационного и токового прогрева производился отжиг образца при различных температурах, в диапазоне  $300^{\circ}\text{C}$ - $620^{\circ}\text{C}$  с целью получения чистой поверхности GaAs(001) с различным составом и структурой [10,59,67]. Загрузка образцов в сверхвысоковакуумный спектрометр ADES-500 (рис.2.3) проводилась аналогичным образом, в другом модуле переноса, совместимым со шлюзовой камерой спектрометра.

Для нанесения сурьмы, цезия и кислорода на поверхность GaAs использовались прямоканальные диспенсеры, заполненные сурьмой, хроматом цезия и перекисью бария, соответственно. Состав поверхности определялся методами Оже-спектроскопии (в установке EBD-5) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Атомная структура поверхности определялась методом дифракции медленных электронов (в установке ADES-500). Краткое описание этих методов дано ниже в §2.4. Электронные свойства поверхности (изгиб зон и поверхностная фото-ЭДС) определялись в установке EBD-5 методом спектроскопии фотоотражения (см. §2.5). В этой же установке проводилось активирование фотокатодных структур и определение квантового выхода фотоэмиссии.

### 2.3.2 Контроль температуры поверхности при прогреве

Необходимость точного измерения температуры образцов GaAs при прогреве в вакууме связана с тем, что состав и атомная структура поверхности зависят от температуры прогрева. Традиционные методы измерения температуры не обеспечивают достаточной точности. Измерения с помощью термопары неточны из-за трудности обеспечения надёжного теплового контакта между термопарой и поверхностью полупроводника. При бесконтактном измерении температуры с помощью оптического пирометра значительная ошибка обусловлена качественным отличием спектра излучения полупроводника от излучения черного тела.

В данной работе измерение температуры осуществлялось с помощью бесконтактного оптического метода [59,90,91], который состоит в измерении спектра отражения света с энергией фотонов вблизи запрещённой зоны. В этом методе детектируется отраженный от образца свет, который формируется лучом, зеркально-отражённым от поверхности эпитаксиального слоя, и лучом, отражённым от задней поверхности подложки. От задней поверхности детектируется только свет с энергией фотонов, меньшей ширины запрещённой зоны, поскольку свет с большей энергией фотонов поглощается в подложке. В результате в спектре отражения наблюдается ступенька, положение которой приблизительно совпадает с шириной запрещённой зоны. Температурная зависимость ширины запрещённой зоны известна для большинства полупроводников, и это даёт принципиальную возможность определения температуры по спектрам отражения. Для повышения точности в работе [59] проведена калибровка зависимости положения ступеньки в спектрах отражения GaAs структур от температуры образца. Установлено, что в интервале температур 20°C-600°C положение ступеньки линейно зависит от температуры с коэффициентом  $(5.42 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$  эВ/°C. Положение ступеньки, измеренной при комнатной температуре, равно  $1.380 \pm 0.005$  эВ. В данной работе перед прогревом образца измерялся спектр зеркального отражения при комнатной

температуре, и в пределах ошибки измерения положение ступеньки совпадало с вышеприведенным значением. Температура образца при прогреве определялась по калибровочной зависимости.

Схема измерения состояла из лампы накаливания, механического модулятора, монохроматора, фотодиода и синхронного детектора. Свет, модулированный с частотой  $\sim 400$  Гц, проходил через монохроматор, отражался от образца и регистрировался фотодиодом. Сигнал с фотодиода измерялся с помощью синхронного детектора. На рис.2.4 представлены спектры зеркального отражения, измеренные при различных температурах [59]. В этих спектрах отчетливо видны ступеньки, связанные с порогом поглощения вблизи ширины запрещенной зоны. Видно, что при увеличении температуры положение ступеньки смещается в область меньших энергий фотонов, в соответствии с температурной зависимостью ширины запрещенной зоны. Абсолютная точность измерения температуры в наших экспериментах составляла  $\pm 10^\circ\text{C}$ , относительная точность –  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

## **§2.4 Методы определения состава и атомной структуры поверхности полупроводников**

### **2.4.1 Электронная Оже-спектроскопия**

На установке EBD-5 состав поверхности GaAs определялся методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). Идея метода ЭОС проиллюстрирована на рис.2.5 и заключается в следующем [92]. Поверхность образца бомбардируется электронами с энергией 1-10 кэВ, что приводит к эмиссии электронов с внутренних оболочек атомов  $E_K$ . Образовавшаяся вакансия заполняется электроном с более мелких уровней  $E_L$ . Выделившаяся энергия поглощается третьим электроном (с уровня  $E_M$ ), называемым Оже-электроном. Энергия Оже-электрона характеризуется некоторой комбинацией атомных

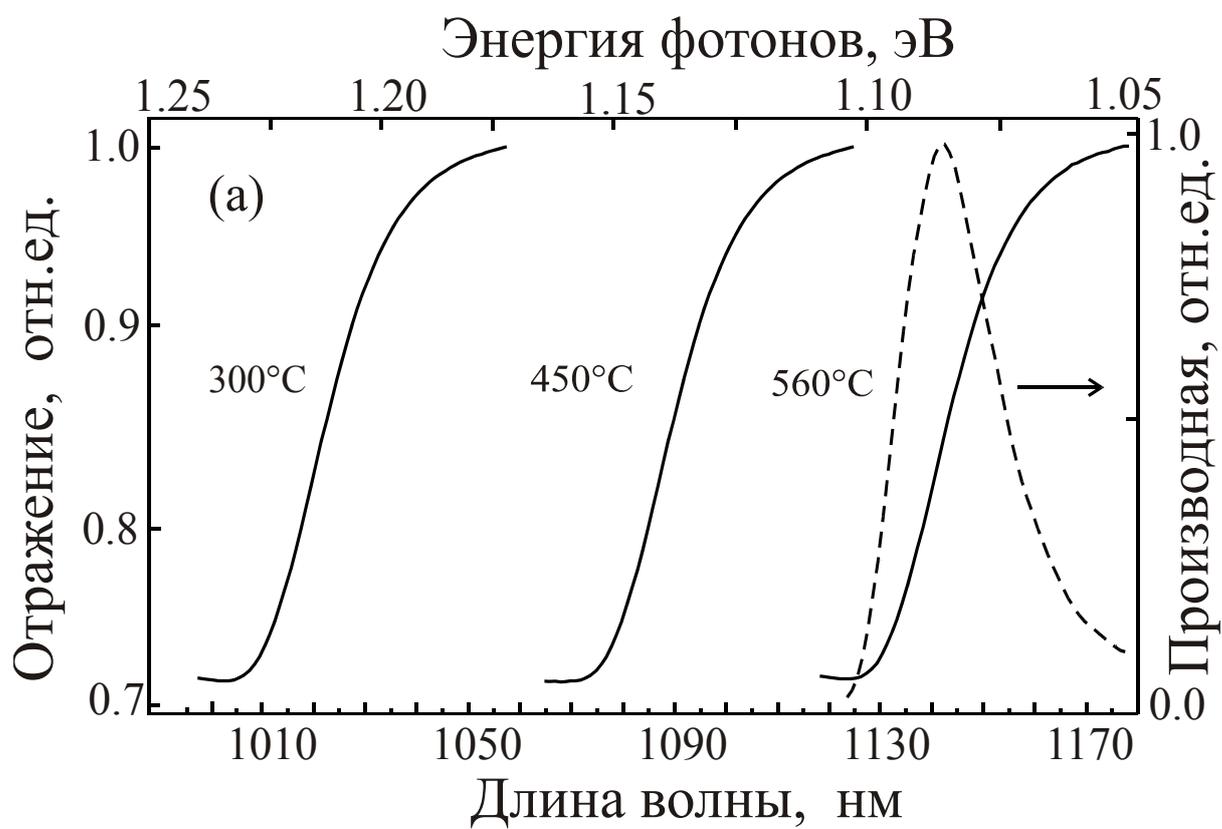


Рис. 2.4. Нормированные спектры отражения от поверхности GaAs(001), измеренные во время прогревов в СВВ [59].

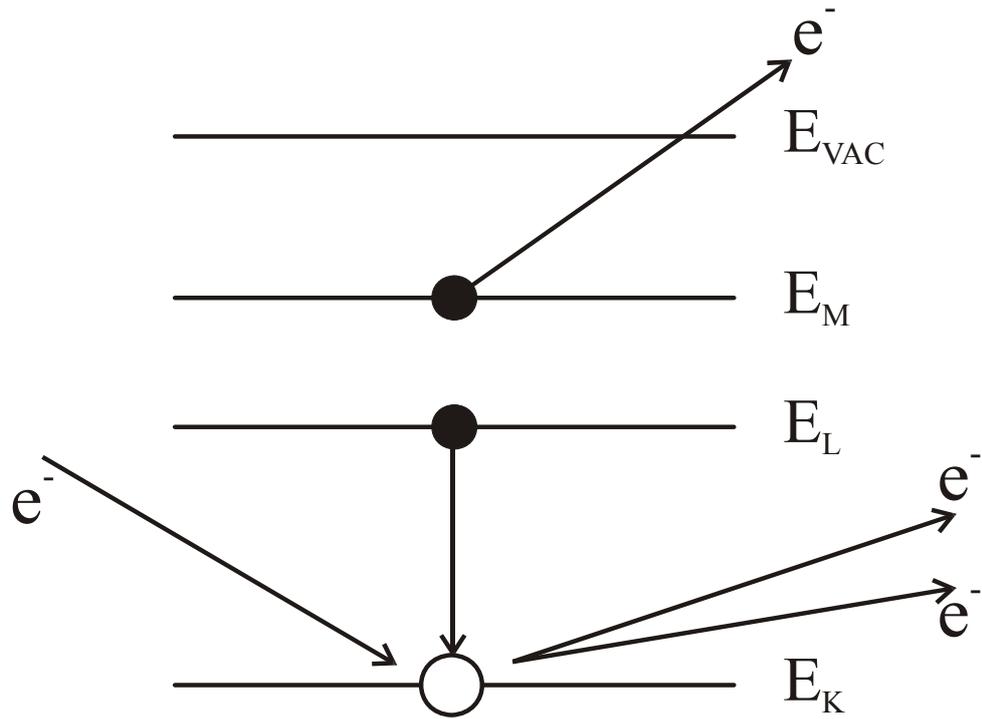


Рис.2.5. Уровни энергий и KLM Оже-переход.

уровней энергий эмитирующего атома, что создает основу для спектроскопии остовных уровней. Для KLM-перехода, показанного на рис.2.5, кинетическая энергия  $E$  Оже-электрона равна:

$$E = E_K - E_L - E_M \quad (5).$$

Поверхностная чувствительность метода ЭОС зависит от глубины, с которой Оже-электроны выходят в вакуум. Глубина выхода  $\lambda$  определяется процессами неупругого рассеяния и зависит от кинетической энергии электронов. Как видно из рис.2.6, эта зависимость, измеренная для множества материалов, имеет минимум  $\lambda \sim 0.5$  нм в области энергий 30-100эВ [93,94]. Выбором Оже-линий, соответствующих различным энергиям электронов, можно обеспечить переход от поверхностной чувствительности с глубиной выхода  $\lambda \sim 1-2$  монослоя к объёмной чувствительности с глубиной выхода  $\lambda \sim 10$  монослоёв.

Для измерения Оже-спектров на образец направляется электронный пучок с энергией 3 кэВ. Кинетическая энергия эмитированных Оже-электронов определяется с помощью анализатора типа цилиндрического зеркала (АЗЦ). Электроны, эмитированные из образца, проходят через входную апертуру, отклоняются, и через выходную апертуру АЗЦ направляются на вторичный электронный умножитель. Стандартным подходом в этой методике является измерение сигнала в режиме вычисления производной спектра по энергии. Дифференцирование обычно выполняется с помощью одновременного наложения малого переменного напряжения на напряжение внешнего цилиндра и синхронной регистрацией сигнала.

На рис.2.7 показаны Оже-спектры поверхности GaAs, измеренные на установке EBD-5, после экспозиции  $\sim 4$  Л сурьмы (кривая а) и прогрева при  $T \approx 460^\circ\text{C}$  (кривая б). Видно, что после прогрева поверхности Sb/GaAs сигнал от сурьмы уменьшился почти на порядок, а сигнал от Ga увеличился на 15%.

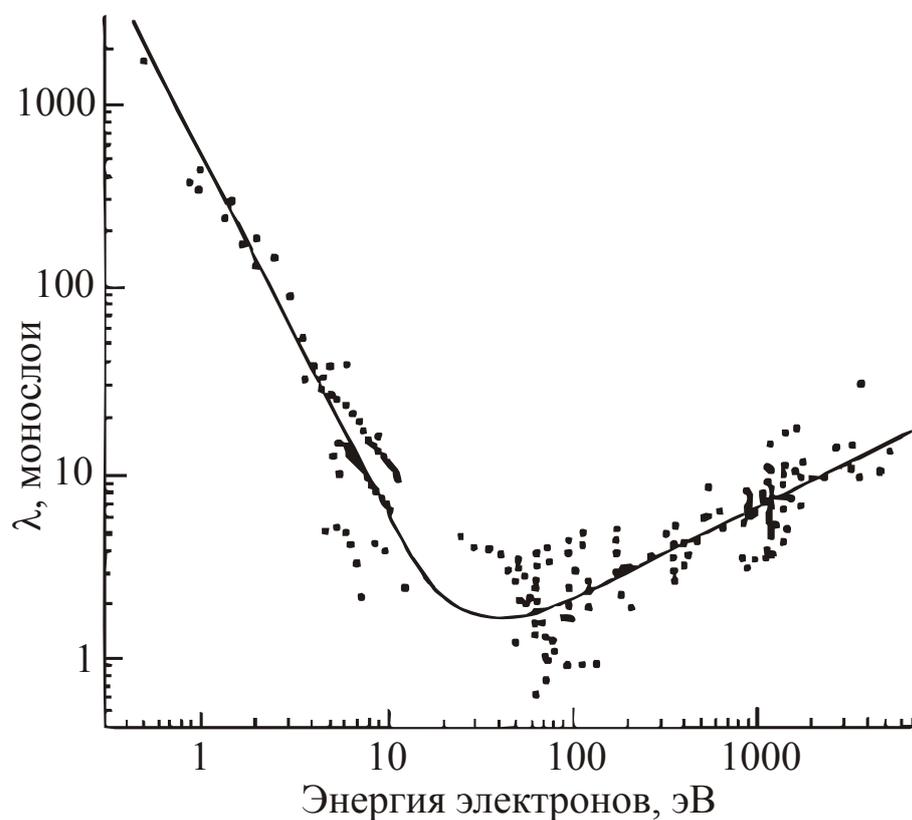


Рис.2.6. Зависимость глубины выхода электронов, вылетающих из образца, от их кинетической энергии. Точки соответствуют значениям глубины выхода, измеренным по зависимости интенсивности фотоэлектронных и Оже-пиков от толщины слоя для множества материалов. Универсальную кривую следует рассматривать лишь как общее руководство для оценки глубин выхода электронов [94].

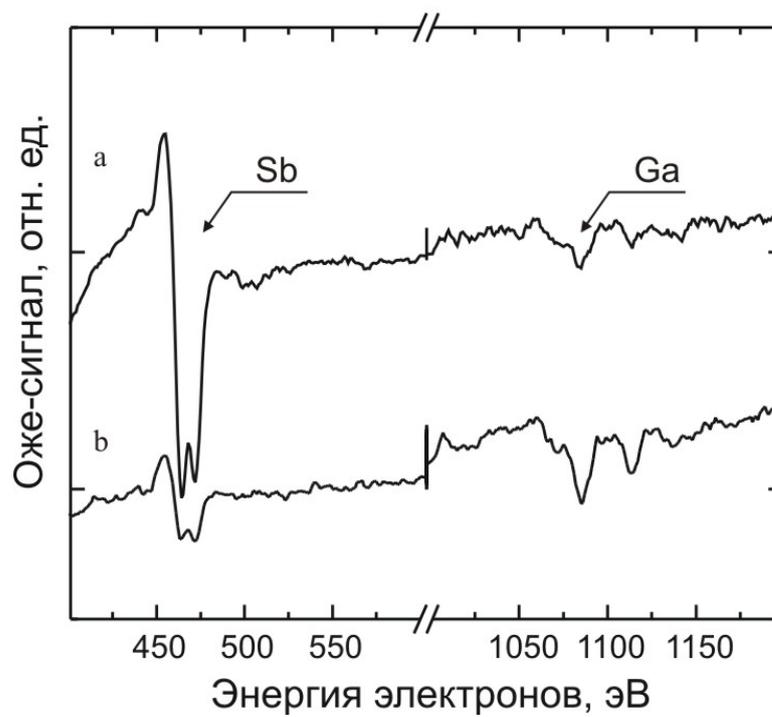


Рис. 2.7. Оже-сигнал измеренный на поверхности GaAs после экспозиции  $\sim 4$  L сурьмы (a) и прогрева при  $T \sim 460^\circ\text{C}$  (b). Стрелками обозначен MNN-переход для сурьмы и LMM-переход для галлия.

Увеличение Оже-сигнала галлия связано с тем, что сурьма маскирует сигнал от галлия, поэтому при уменьшении количества сурьмы на поверхности влияние маскирования уменьшается.

В данной работе концентрация сурьмы на поверхности Sb/GaAs оценивалась по соотношению Оже-сигналов от Sb и Ga, по формулам приведенным в [92,93]. Показано, что доза сурьмы  $\sim 4$  L соответствует величине покрытия  $\theta_{Sb} \approx 4$  ML (рис.2.7a). После прогрева при  $T \approx 460^\circ\text{C}$  количество сурьмы уменьшается до  $\theta_{Sb} \approx 0.5$  ML (рис.2.7b).

#### 2.4.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Метод фотоэлектронной (называют также фотоэмиссионной) спектроскопии проиллюстрирован на рис.2.8 и состоит в измерении энергетических распределений электронов, эмитированных в вакуум под действием монохроматического рентгеновского излучения [92,93]. В соответствии с законом сохранения энергии, кинетическая энергия  $E$  фотоэлектронов определяется формулой (соотношение Эйнштейна):

$$E = \hbar\omega - E_b \quad (6)$$

где  $\hbar\omega$  – энергия кванта излучения,  $E_b$  – энергия связи электрона в твёрдом теле. Из рис.2.8 видно, что распределение электронов по кинетическим энергиям отражает спектр плотности состояний заполненных энергетических уровней кристалла. Поскольку энергии связи глубоких атомных уровней различаются для разных химических элементов, фотоэлектронная спектроскопия используется для определения химического состава поверхности. Поверхностная чувствительность метода фотоэлектронной спектроскопии, также как и метода ЭОС, основана на зависимости глубины

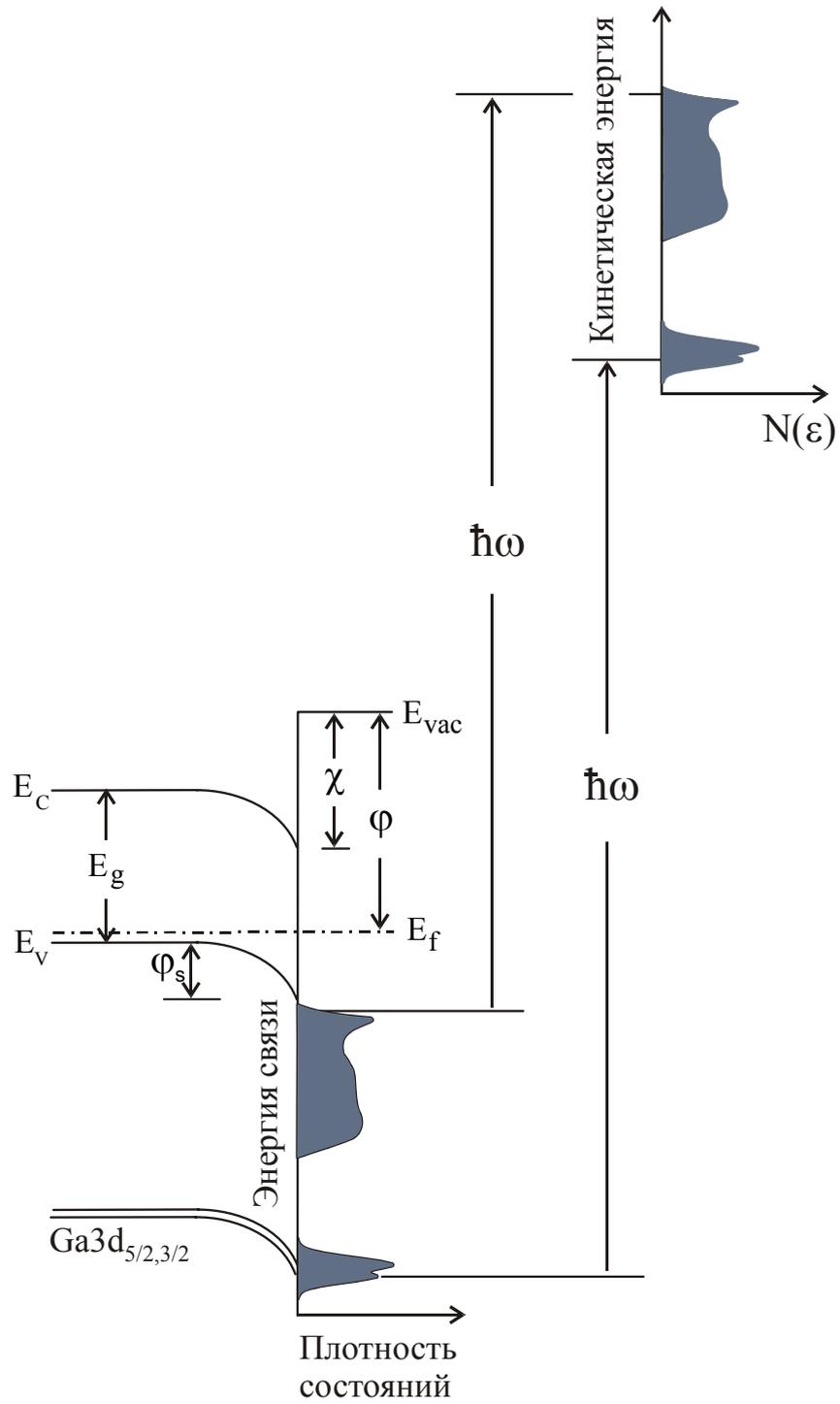


Рис.2.8. Схема фотоэмиссии из твёрдого тела.

выхода электронов от их энергии (рис.2.6) и малости значений  $\lambda$  в диапазоне энергий 10-1000 эВ.

В данной работе источником излучения служила рентгеновская пушка с алюминиевым и циркониевым анодами, которая давала линию  $AlK\alpha$  с энергией квантов  $\hbar\omega=1486.6$  эВ (ширина линии 0.85 эВ) и линию  $ZrM\zeta$  с энергией квантов  $\hbar\omega=151.4$  эВ (ширина линии 0.77 эВ), соответственно. На рис.2.9 представлены спектр основных фотоэмиссионных линий  $Sb3d$  (дублетная линия  $3/2$  и  $5/2$ ),  $As2p$  и  $Ga2p$ , возбуждаемых фотонами с энергией 1486 эВ на поверхности  $GaAs(001)$  после адсорбции 1.5 ML сурьмы. Концентрация атомов сурьмы на поверхности пропорциональна интегральной интенсивности дублетной линии сурьмы. На рис.2.10 представлены спектры фотоэмиссии линий  $Sb3d$ , измеренные на чистой поверхности  $GaAs(001)$  и после адсорбции 0.4, 1 и 2 ML сурьмы. Видно, что с увеличением сурьмяного покрытия увеличивается интенсивность линии  $Sb3d$ . Порог чувствительности нашего спектрометра составляет порядка 0.1 ML сурьмы. На рис.2.11 показана зависимость величины покрытия от дозы при нанесении сурьмы. Видно, что данная зависимость линейна, что свидетельствует о постоянной величине коэффициента прилипания сурьмы.

На рис.2.12 представлены рентгеновские фотоэмиссионные спектры линии  $Cs3d$ , измеренные на чистой поверхности  $GaAs(001)$  и после адсорбции 0.5 и 0.7 ML цезия. Поскольку толщина адсорбированного слоя цезия при комнатной температуре не превышает одного монослоя [62,63], концентрация атомов цезия на поверхности прямо пропорциональна интегральной интенсивности фотоэмиссионной линии  $Cs3d$  [50]. На рис.2.13 изображена зависимость интегральной интенсивности  $Cs$  линии от времени нанесения цезия  $t$ , измеренная ранее в работе [9]. Из рисунка видно, что зависимости, измеренные на As-обогащённой и Ga-обогащённых поверхностях с реконструкциями  $(2\times 4)/c(2\times 8)$  и  $(4\times 2)/c(8\times 2)$ , соответственно, весьма близки друг к другу. Наблюдаемые при  $t\geq 40$  минут систематические отличия в

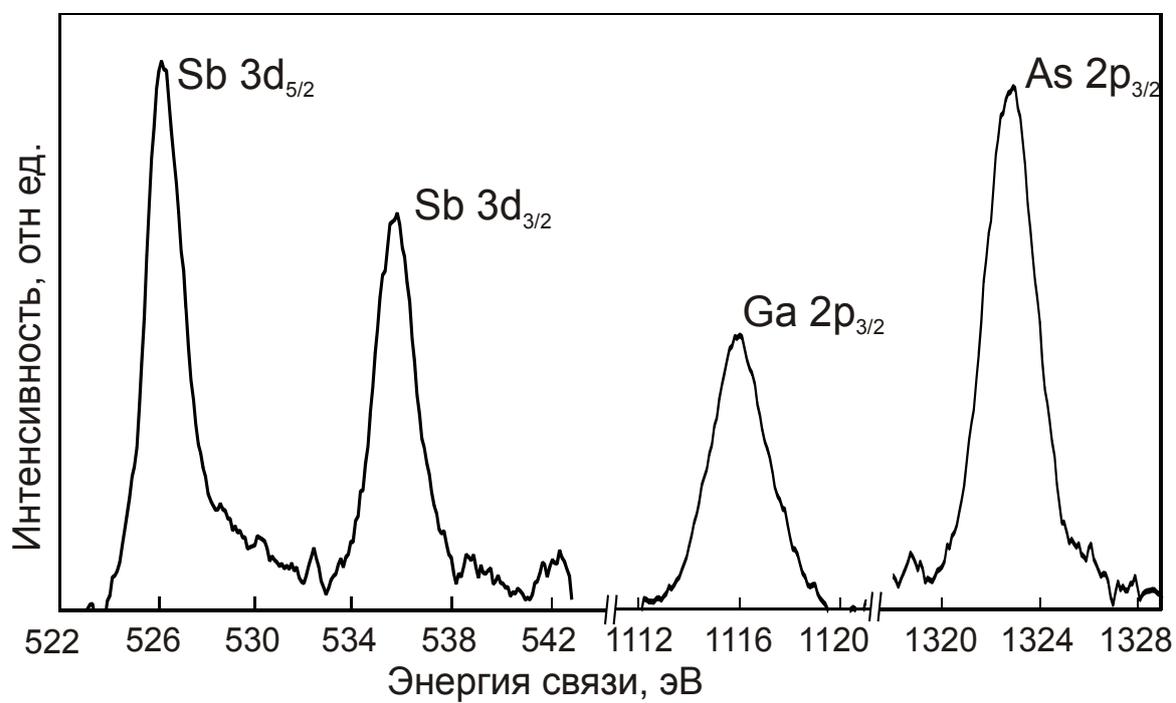


Рис. 2.9. Рентгеновский фотоэмиссионный спектр линий Sb3d (дублетная линия 3/2 и 5/2), As2p и Ga2p.

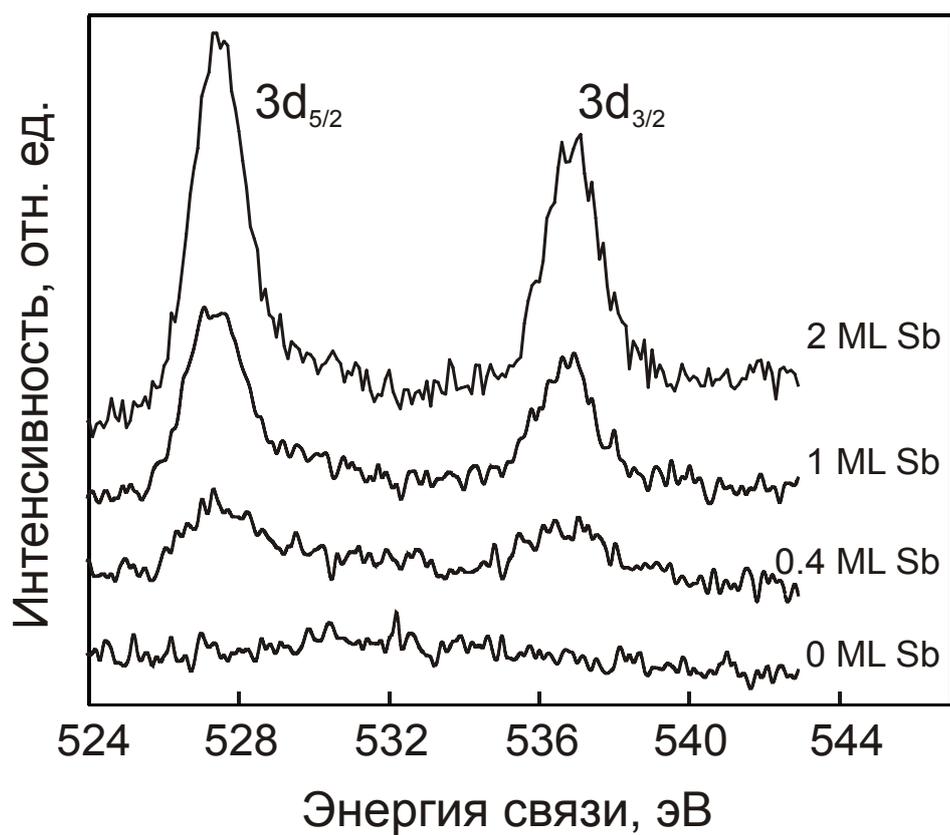


Рис. 2.10. Рентгеновские фотоэмиссионные спектры линии Sb3d при последовательной адсорбции сурьмы.

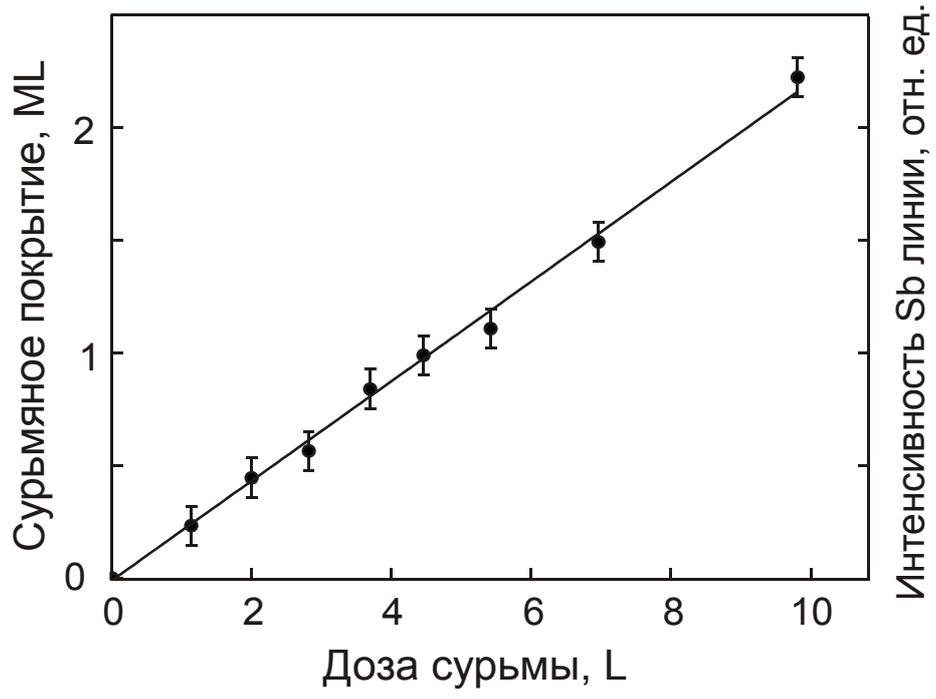


Рис. 2.11. Зависимость покрытия сурьмы от дозы.

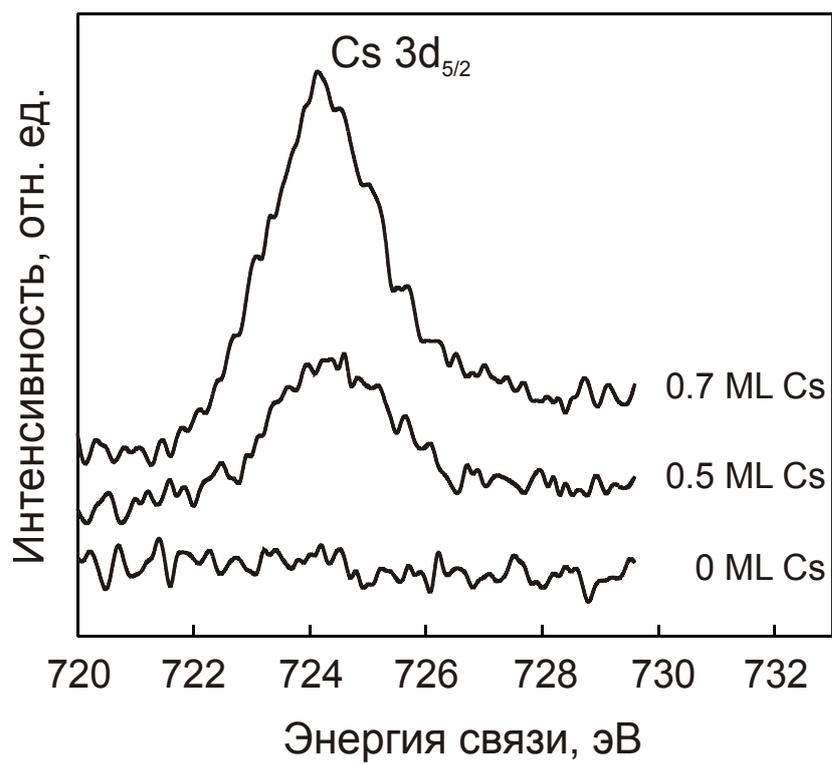


Рис. 2.12. Рентгеновские фотоэмиссионные спектры линии Cs3d при последовательной адсорбции цезия.

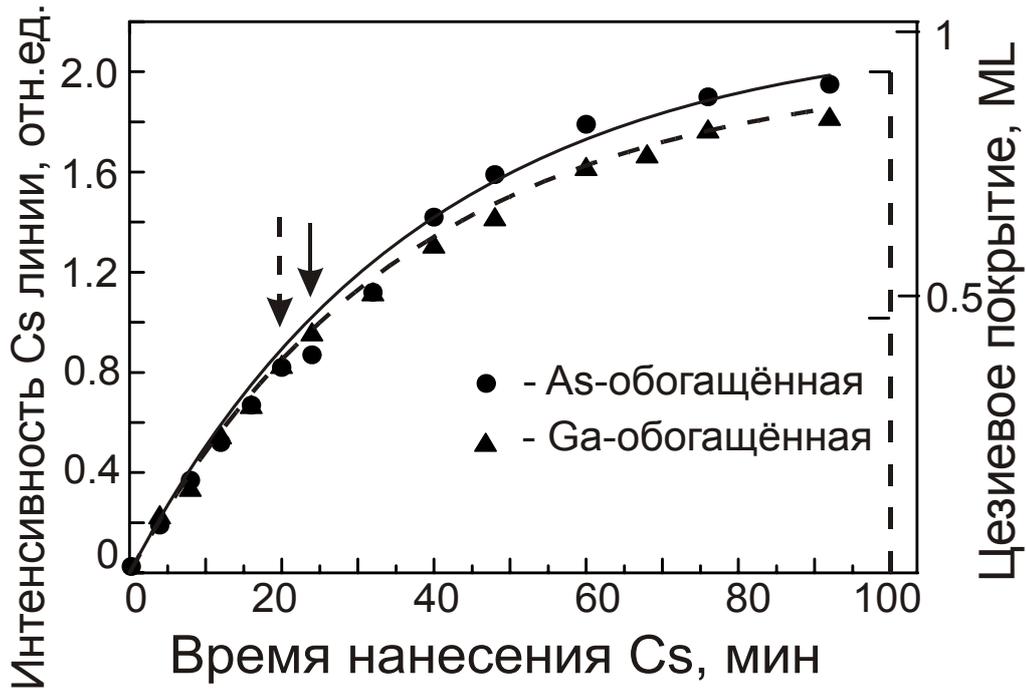


Рис. 2.13. Зависимости площади фотоэмиссионного пика Cs3d от времени нанесения цезия на As-обогащённую поверхность GaAs(001)-(2×4)/c(2×8) (кружки) и Ga-обогащённую поверхность GaAs(100)-(4×2)/c(8×2) (треугольники). Сплошной и штриховой кривыми показаны зависимости, рассчитанные в модели адсорбции Лэнгмюра для As- и Ga-стабилизированной поверхности, соответственно. Величины Cs покрытия в монослоях для этих поверхностей показаны сплошной и штриховой линиями на оси ординат справа. Сплошной и штриховой стрелками показано время, отвечающее максимуму фотоэмиссии на As- и Ga-стабилизированной поверхностях, соответственно (из работы [9]).

количестве цезия превышают, судя по величине разброса экспериментальных точек, случайную ошибку, однако находятся в пределах абсолютной погрешности метода РФЭС, составляющей ~10%. Видно также, что при малых дозах нанесения ( $t < 20$  мин) наблюдается линейный рост концентрации цезия, а при больших дозах рост замедляется и покрытие насыщается, что соответствует лэнгмюровской модели адсорбции [50].

### 2.4.3 Дифракция медленных электронов

Для исследования структуры поверхности использовался метод дифракции медленных электронов (ДМЭ) с энергией 40-200 эВ. Поскольку такие электроны обладают малой глубиной выхода (рис.2.6), ДМЭ даёт информацию о структуре поверхностного слоя толщиной 1-3 монослоя. В используемом дифрактометре для наблюдения ДМЭ моноэнергетичный пучок электронов с диаметром, не превышающим 1 мм, формируется электронной пушкой и направляется на исследуемую поверхность кристалла. Дифракционные пучки движутся от образца к люминесцентному экрану, проходя через систему сеток (от двух до четырех), задерживающих неупруго рассеянные электроны. Между последней сеткой и экраном прошедшие электроны ускоряются до ~5 кэВ, что вызывает свечение экрана и позволяет наблюдать дифракционные картины. Получившаяся картина дифракции медленных электронов даёт информацию о периодичности рассеивающей системы (поверхности).

На рис.2.14 показаны ДМЭ картины поверхности GaAs(001), полученные после химического удаления оксидов и прогрева в вакууме при различных температурах. На рис.2.14а после прогрева при  $T = 350^\circ\text{C}$  видны только целочисленные рефлексy, соответствующие периоду на поверхности (1×1). При увеличении температуры на поверхности GaAs(001) наблюдаются ряд реконструкций, основные из которых As-обогащённая (2×4) (рис.2.14b) и Ga-

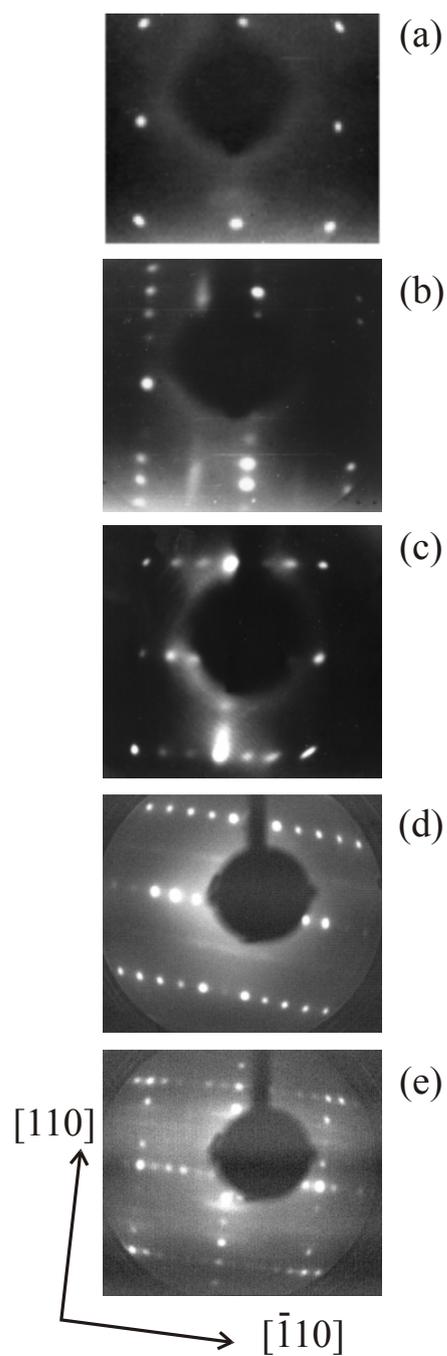


Рис.2.14. Картины ДМЭ, полученные после химического удаления оксидов в растворе HCl в изопропиловом спирте и прогрева поверхности в вакууме: (a)  $(1 \times 1)$  при  $T = 350^\circ\text{C}$ , (b)  $(2 \times 4)$  при  $T = 420^\circ\text{C}$ , (c)  $(3 \times 6)/(2 \times 6)$  при  $T = 480^\circ\text{C}$ , (d)  $(4 \times 2)$  при  $T = 550^\circ\text{C}$ , (e)  $(4 \times 6)$  при  $T = 580^\circ\text{C}$  [59].

обогащённая ( $4 \times 2$ ) (рис.2.14d). Также наблюдается переходная реконструкция поверхности ( $3 \times 6$ )/( $2 \times 6$ ) (рис.2.14c) и высокотемпературная Ga-обогащённая реконструкция поверхности ( $4 \times 6$ ) (рис.2.14e). Появление "тяжей" в направлении  $[-110]$  на рис 2.14b связано с образованием димеров мышьяка и увеличению периода в 2 раза. В перпендикулярном направлении  $[110]$  период на поверхности увеличивается в четыре раза, что проявляется в ДМЭ картинах в виде дробных рефлексов.

## **§2.5 Определение изгиба зон и фото-ЭДС на поверхности методом спектроскопии фотоотражения**

### **2.5.1 Эффект Франца-Келдыша**

Методика фотоотражения – это бесконтактный способ определения электрического поля [95,96,97], который основан на эффекте Франца-Келдыша. Эффект Франца-Келдыша состоит в изменении оптических характеристик полупроводника, помещённого в постоянное электрическое поле. Данный эффект проиллюстрирован на рис.2.15. На рис.2.15а показана зонная диаграмма полупроводника, помещённого в постоянное электрическое поле. При отражении электрона и дырки от краёв зон происходит частичное туннелирование в запрещённую зону и образование осциллирующей волновой функции в разрешённой зоне. Поэтому оказываются разрешенными переходы с энергией фотонов, меньшей ширины запрещённой зоны, и наблюдаются осцилляции Франца-Келдыша в коэффициенте поглощения при энергии фотонов больше ширины запрещённой зоны, изображенные на рис.2.15b. Осцилляции Франца-Келдыша также наблюдаются в спектре коэффициента отражения, связанном с коэффициентом поглощения соотношениями Крамерса-Кронига [98]. Наиболее ярко осцилляции Франца-Келдыша проявляются в разностных электрооптических спектрах, определяемых как

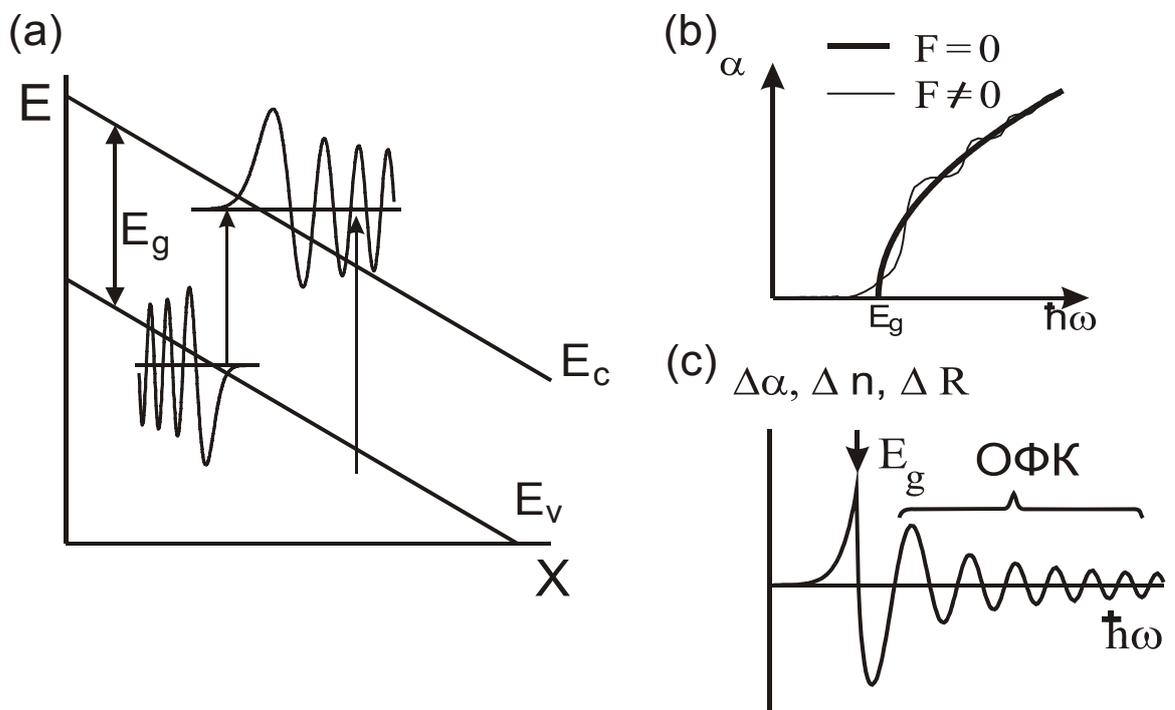


Рис. 2.15. Эффект Франца-Келдыша: (а) зонная диаграмма полупроводника, помещенного в электрическое поле; (б) спектральная зависимость коэффициента поглощения в полупроводнике при отсутствии и наличии электрического поля; (с) осцилляции Франца-Келдыша в дифференциальных спектрах коэффициента поглощения, отражения и показателя преломления света.

разность коэффициента поглощения (или отражения) с полем и без поля (рис.2.15с). Обычно осцилляции Франца-Келдыша измеряются в модуляционном режиме с помощью техники синхронного детектирования, когда величина электрического поля изменяется периодически с малой амплитудой  $\delta F \ll F$ .

Теоретические выражения для электрооптических спектров определяются через функцию Эйри и могут быть рассчитаны только численно. На практике в большинстве случаев при описании экспериментальных спектров используется следующее асимптотическое выражение [99]:

$$\Delta R = R(F) - R(0) \propto (E - E_g)^{-1} E^{-2} \cos[4/3((E - E_g)/\hbar\Theta)^{3/2} + \varphi] \quad (7)$$

где  $E$  – энергия фотонов,  $E_g$  – ширина запрещённой зоны,  $\hbar\Theta = [(e\hbar F)^2/2\mu]^{1/3}$ ,  $e$  – заряд электрона,  $F$  – электрическое поле,  $\mu$  – приведенная эффективная масса электрона и дырки,  $\varphi$  – фаза осцилляций Франца-Келдыша. Как видно из формулы (7) положение  $n$ -го экстремума осцилляций Франца-Келдыша определяется выражением:

$$4/3((E - E_g)/\hbar\Theta)^{3/2} + \varphi = n\pi \quad (8).$$

По наклону зависимости величины  $4/3(E - E_g)^{3/2}$  от номера экстремума  $n$  можно определить величину электрооптической энергии  $\hbar\Theta$ , а затем величину напряженности электрического поля  $F$  [100].

В работах [101,102] разработан метод определения поверхностного электрического поля с помощью Фурье-анализа осцилляций Франца-Келдыша. Этот метод позволил разделять вклады в измеряемые электрооптические спектры от различных каналов фотоотражения электронов (вместе с тяжелой и легкой дырками), а также вклады от электрических полей на поверхности и на внутренних границах раздела полупроводниковых структур.

На рис.2.16 изображена схема измерения спектров фотоотражения от эпитаксиальной  $UP^+$ -структуры с однородным поверхностным электрическим полем. В этой схеме на поверхность полупроводника направляется два луча: тестовый луч от монохроматора и луч лазерной накачки с энергией фотонов, превышающей ширину запрещённой зоны. Луч лазерной накачки генерирует электрон-дырочные пары, которые разделяются приповерхностным электрическим полем и частично его экранируют. С помощью монохроматического тестового пучка, отраженного от поверхности полупроводника, измеряется спектр изменений коэффициента отражения  $\Delta R(\hbar\omega)$ , обусловленных модуляцией поверхностного поля. Последующее Фурье преобразование [101,102] спектров фотоотражения позволяет определить приповерхностное электрическое поле. По величине поля можно вычислить изгиб зон. Преимущество данного метода состоит в высокой точности ( $\sim 1\%$ ) определения абсолютного значения изгиба зон и его относительных изменений.

Величина сигнала фотоотражения пропорциональна величине модуляции поля под действием лазерной накачки и величине поверхностной фото-ЭДС [101,102,103]. Благодаря этому, спектроскопия фотоотражения позволяет определять не только величину поверхностного поля, но и изучать относительные изменения поверхностной фото-ЭДС.

### **2.5.2 Спектроскопия систем с изменяющимися параметрами: фотоотражение границы раздела Cs/GaAs**

В этом разделе на примере спектроскопии фотоотражения поверхности Cs/GaAs(001), описан предложенный нами новый алгоритм измерения и обработки спектров систем с параметрами, меняющимися во времени [19,22,27]. Будучи бесконтактным методом, спектроскопия фотоотражения особенно полезна для исследования процессов на поверхности

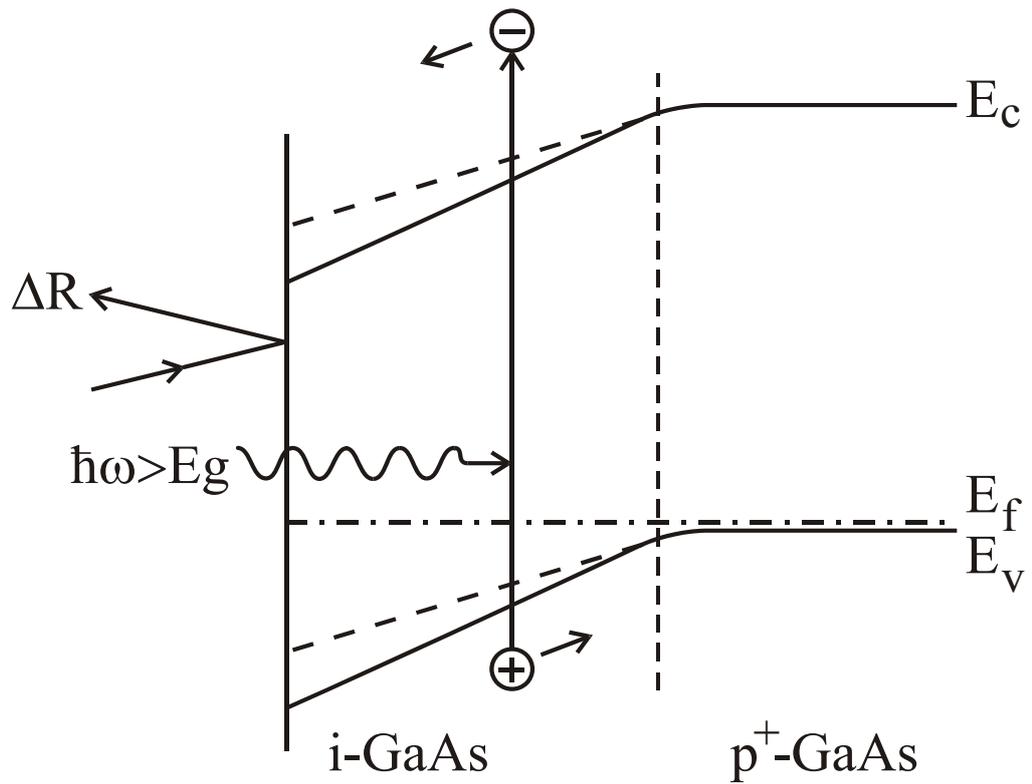


Рис.2.16. Методика фотоотражения. Измерение осцилляций Франца-Келдыша от приповерхностного электрического поля с помощью модулированного лазерного пучка света и тестового пучка от монохроматора.

полупроводников в вакууме. Спектры ФО чувствительны к адсорбатам, которые индуцируют заряженные поверхностные состояния и изгиб зон. С помощью спектроскопии ФО можно зарегистрировать очень малые концентрации заряженных адсорбатов, вплоть до  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует  $\sim 10^{-5}$  монослоя. Это на несколько порядков меньше порога чувствительности стандартных методов Оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Проблема исследования поверхностей в вакууме с помощью спектроскопических методов состоит в том, что за время измерения спектра параметры поверхности, включая заряд, изменяются благодаря адсорбции, десорбции или релаксационным процессам в слоях адсорбатов. Эти изменения искажают измеренные спектры и, таким образом, ухудшают точность определения параметров поверхности. Возможное решение состоит в параллельной регистрации спектров с помощью линейки фотодиодов или ПЗС-камеры, установленных в плоскости выходной щели монохроматора. Однако, по физическим и техническим причинам, параллельная регистрация не всегда возможна. В частности, для спектроскопии фотоотражения необходимо измерять сигнал в широком динамическом диапазоне, поскольку сигнал ФО, как правило, мал  $\Delta R/R < 10^{-4}$ . При параллельной регистрации динамический диапазон ограничен низкой емкостью каждого элемента линейки и составляет обычно менее  $10^4$  для времени накопления порядка секунды. Увеличение динамического диапазона путём увеличения времени накопления обесценивает преимущества параллельной регистрации по сравнению с одноканальной регистрацией. Кроме того, метод параллельной регистрации трудно совместить с техникой синхронного детектирования, которая даёт значительное улучшение отношения сигнал/шум. Существенный недостаток параллельной регистрации применительно к спектроскопии фотоотражения состоит в необходимости освещения образца белым цветом большой интенсивности [9,27] (вместо монохроматического света малой интенсивности). Освещение большой

интенсивности приводит к большой поверхностной фото-ЭДС, спрямлению зон на поверхности и, как следствие, к большой систематической ошибке в измерении поверхностного поля и изгиба зон по периоду осцилляций Франца-Келдыша.

Здесь дано описание разработанного нами нового алгоритма для одноканальных спектральных измерений, который позволяет увеличить эффективность и точность определения параметров систем, зависящих от времени. В отличие от традиционных спектральных измерений, которые проводятся при фиксированных параметрах, в новом алгоритме спектры сигнала  $f(\hbar\omega)$  измеряются непрерывно, в процессе изменения параметров системы. Из полученного массива значений сигнала  $f_i(\hbar\omega_i, t_i)$ , измеренных в моменты времени  $t_i$  при энергиях фотонов  $\hbar\omega_i$ , путём интерполяции можно получить значения  $f$  для любой точки  $(\hbar\omega, t)$ . Таким образом можно восстановить спектр, соответствующий любому фиксированному моменту времени и, следовательно, фиксированным параметрам системы.

На рис.2.17а показана трёхмерная иллюстрация традиционного алгоритма измерения спектров ФО на чистой поверхности и при фиксированных цезиевых покрытиях  $\theta_{Cs}$ . После каждого нанесения цезия сигнал ФО релаксировал на величину от нескольких процентов до 50% с характерным временем от 3 до 10 минут и затем стабилизировался. Спектры фотоотражения измерялись после стабилизации сигнала, так что ошибка в определении электрического поля из-за дрейфа сигнала не превышала 3%. Типичный перерыв между окончанием нанесения цезия и началом спектральных измерений составлял от 5 до 20 минут.

Из рис.2.17а видно, что адсорбция цезия вызывает увеличение периода осцилляций Франца-Келдыша, связанное с увеличением приповерхностного поля и изгиба зон из-за формирования и зарядки Cs-индуцированных донорных

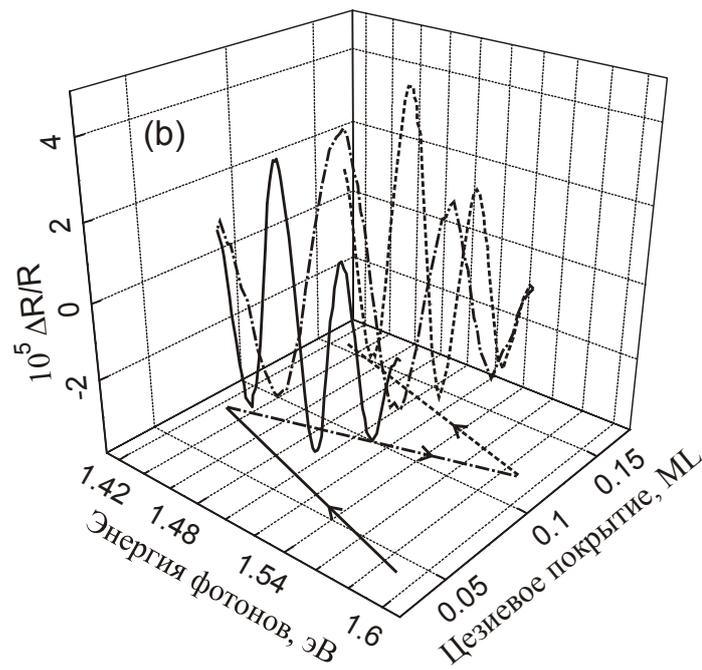
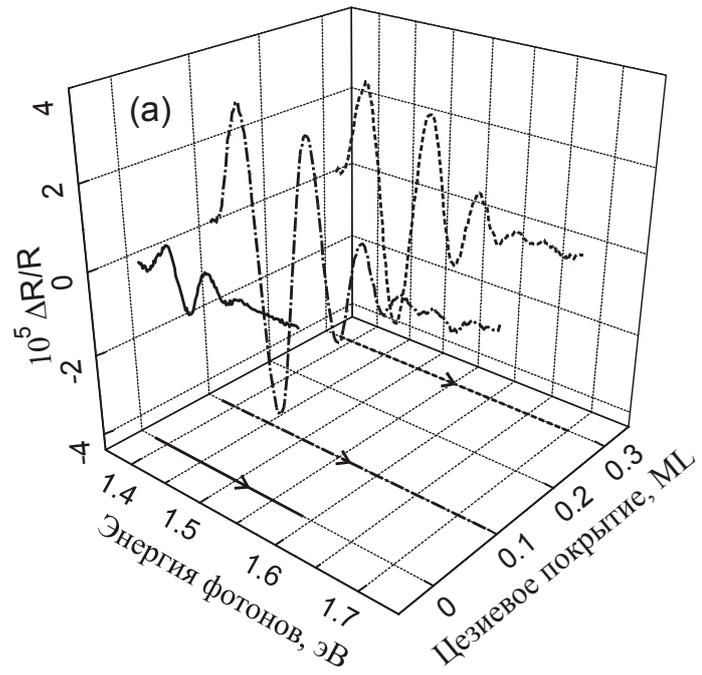


Рис.2.17. Спектры фотоотражения, измеренные на чистой поверхности GaAs(001) и при фиксированных покрытиях цезия (а) и при непрерывном нанесении цезия (b).

поверхностных состояний. Одновременное увеличение амплитуды осцилляций Франца-Келдыша обусловлено увеличением поверхностной фото-ЭДС при адсорбции цезия.

Недостаток традиционного алгоритма состоит в том, что перерывы в измерениях, которые необходимы для нанесения очередной дозы адсорбата и для того, чтобы граница раздела релаксировала к квазиравновесному состоянию, не используются для накопления спектральных данных. В результате, измерение каждой точки дозовой зависимости поверхностного изгиба зон  $\varphi_S$  занимает достаточно длительное время, так что за один рабочий день (8-12 часов) удаётся измерить только одну дозовую зависимость с числом точек по дозе не более 10-15. Для детального определения формы зависимостей  $\varphi_S(\theta_{Cs})$  число точек должно быть в несколько раз больше. С другой стороны, цезий на поверхности полупроводника обладает высокой химической активностью по отношению к компонентам остаточной атмосферы вакуумной камеры. Поэтому, даже в условиях сверхвысокого вакуума с давлением  $\sim 10^{-9}$  Па, для исключения влияния остаточной атмосферы желательно уменьшать полное время эксперимента. Детальное измерение зависимости  $\varphi_S(\theta_{Cs})$  и необходимость уменьшения времени эксперимента находятся в прямом противоречии. В традиционной схеме эксперимента между этими противоречивыми требованиями не удаётся найти компромисс, который позволяет решать поставленные задачи.

Предложенный новый алгоритм измерения спектров фотоотражения проиллюстрирован на рис.2.17b. В соответствии с этим алгоритмом, сигнал фотоотражения измеряется непрерывно, при постоянном потоке цезия, в обоих направлениях сканирования длины волны тестового пучка, с учётом люфта системы развертки монохроматора. В такой схеме проекция спектров фотоотражения на плоскость энергия фотонов – цезиевое покрытие имеет зигзагообразную форму (рис.2.17b), в отличие от традиционного алгоритма, в котором эти проекции представляют собой прямые линии, параллельные оси

энергии фотонов (рис.2.17а). Спектры ФО, соответствующие заданным моментам времени (и, следовательно, фиксированным цезиевым покрытиям) были получены линейной интерполяцией массива данных  $\Delta R(\hbar\omega_i, t_i)$ . Величина поверхностного поля и изгиб зон определялись с помощью Фурье-анализа интерполированных спектров.

Была проведена оптимизация программы измерения спектров фотоотражения и, в частности, управления шаговым двигателем монохроматора. Эта оптимизация позволила уменьшить время измерения спектра фотоотражения в актуальном спектральном диапазоне с 10 минут до 2 минут. Кроме того, программный учёт люфта механизма поворота дифракционной решетки монохроматора позволил измерять спектры фотоотражения при изменении длины волны в обоих направлениях. Была также автоматизирована процедура интерполяции спектров и определения положения главного максимума в Фурье-образах спектров фотоотражения. Это позволило сократить время обработки массива данных в несколько раз. В итоге, измерение и обработка одной зависимости  $\varphi_s(\theta)$  с 50-100 точками по покрытию проводилась за 3-4 часа, вместо нескольких дней в традиционной схеме.

Для предложенного алгоритма измерения спектров ФО точность определения электрического поля связана со случайной ошибкой измерения сигнала ФО и ошибкой схемы интерполяции. В свою очередь ошибка интерполяции  $\delta F$  зависит от величины изменения поля  $\Delta F$  за время измерения одного спектра и от формы спектров. Период осцилляций Франца-Келдыша уменьшается при увеличении энергии фотонов (рис.2.17). Таким образом, высокоэнергетическая область спектра соответствует меньшему периоду и поэтому более чувствительна к величине электрического поля по сравнению с низкоэнергетической областью вблизи ширины запрещённой зоны. Численное моделирование [27] показало, что линейная интерполяция более точно определяет электрическое поле для пар рядом расположенных спектров с общей точкой в высокоэнергетической области, чем для спектров с общей

точкой в низкоэнергетической области. В частности, ошибка определения поля в первом случае  $\delta F/F$  менее  $2 \times 10^{-3}$  вплоть до величины изменения поля  $\Delta F/F \approx 0.15$  и  $\delta F/F \approx \Delta F/F$  для второго случая.

Результаты измерений дозовых зависимостей изгиба зон при адсорбции цезия и сурьмы приведены ниже, в главах III и IV.

### Глава III. Электронные свойства поверхности GaAs(001) с адсорбированными слоями цезия

Значительная часть ранних исследований эволюции изгиба зон в системе полупроводник-адсорбат проводилась на неполярных поверхностях полупроводников  $A^{III}B^V$  с ориентацией (110), которые можно получить сколом в вакууме. В отличие от поверхности GaAs(110), которая имеет простую структуру (1×1) и не претерпевает сложных сверхструктурных перестроек, на полярной поверхности GaAs(001) наблюдаются разнообразные сверхструктурные перестройки, поэтому можно ожидать, что механизмы взаимодействия адатомов с полупроводником и спектр электронных поверхностных состояний на этой грани существенно сложнее. Таким образом, на поверхности GaAs(001) можно изучить влияние морфологии, структуры и состава поверхности на электронный спектр, возникающий при адсорбции адатомов. Настоящая глава посвящена изучению поверхностных электронных состояний GaAs(001) с цезием. В §3.1 представлены результаты влияния состава и атомной структуры исходной поверхности GaAs(001) на эволюцию изгиба зон при адсорбции цезия. В §3.2 обсуждается природа обнаруженного немонотонного, в виде нескольких максимумов и минимумов, поведения изгиба зон при адсорбции цезия. В §3.3 проводится полуколичественное описание "тонкой структуры" в модели последовательного формирования различных адатом-индуцированных состояний. В §3.4 показано, что зависимость изгиба зон от покрытия при адсорбции и термодесорбции цезия имеет вид петли гистерезиса. Это означает, что система Cs/GaAs(001) является метастабильной. В §3.5 изучена кинетика изгиба зон и фото-ЭДС после адсорбции цезия на поверхности GaAs(001).

### **§3.1 Атомная структура и электронные свойства поверхности Cs/GaAs(001)**

#### **3.1.1 Атомная структура поверхности Cs/GaAs(001)**

В работе [9] было проведено сравнительное исследование влияния адсорбции цезия на атомную структуру As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностей (см. описание в 1.2.2). На As-обогащённой поверхности наблюдается быстрое разупорядочение: дробные рефлексы картин дифракции медленных электронов пропадают при  $\theta_{Cs} \sim 0.3$  ML, а на Ga-обогащённой поверхности цезий адсорбируется более упорядоченно: дробные рефлексы сохраняются до  $\theta_{Cs} \sim 0.75$  ML. Для количественного сравнения устойчивости реконструкций различных поверхностей GaAs(001) по отношению к адсорбции цезия, в данной работе был проведен анализ интенсивности дробных рефлексов на картинах ДМЭ [16]. При вычислении относительной интенсивности дробных  $\times 4$  рефлексов проводилось вычитание диффузного фона и нормировка на интегральную интенсивность всей дифракционной картины. Результаты показаны на рис.3.1. Нанесение Cs на As-обогащённую поверхность GaAs(001) приводит к быстрому разупорядочению реконструкции ( $2 \times 4$ ). Разупорядочение проявляется в резком падении интенсивности дробных рефлексов  $I_{frac}$  в картине ДМЭ при цезиевом покрытии  $\theta_{Cs} \sim 0.1-0.2$  ML; дробные рефлексы практически полностью исчезают при  $\theta_{Cs} > 0.3$  ML. Напротив, при упорядоченной адсорбции цезия на Ga-обогащённой поверхности наблюдается немонотонная зависимость интенсивности дробных рефлексов: при малых Cs покрытиях относительная интенсивность дробных рефлексов возрастает, достигает максимума при  $\theta_{Cs} \approx 0.3$  ML и уменьшается при дальнейшем увеличении покрытия. Начальный рост  $I_{frac}(\theta_{Cs})$  обусловлен, по-видимому, увеличением коэффициента

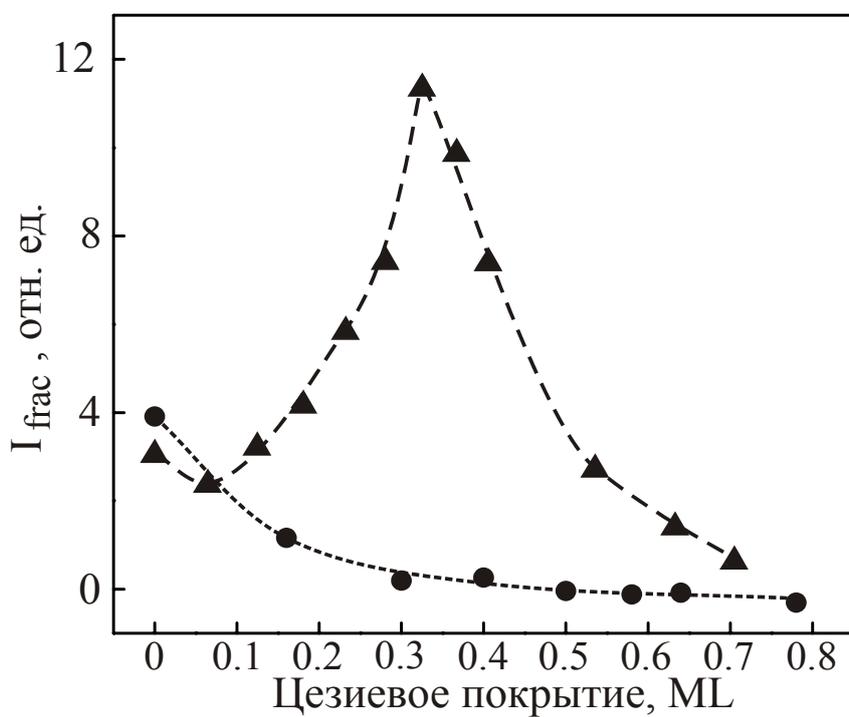


Рис. 3.1 Зависимости интенсивности дробных рефлексов картин дифракции, измеренных при адсорбции цезия на As-обогащённую (кружки) и Ga-обогащённую (треугольники) поверхностях GaAs(001).

отражения электронов от упорядоченной цезированной поверхности за счет большой величины атомного форм-фактора рассеяния электронов атомами цезия по сравнению с атомами мышьяка и галлия.

### 3.1.2 Эволюция изгиба зон при адсорбции цезия

Для измерения изгиба зон при адсорбции цезия на поверхности GaAs(001) использовалась спектроскопия фотоотражения [75,99]. На рис.3.2 представлены спектры фотоотражения, измеренные на чистой As-обогащённой поверхности GaAs(001) после адсорбции цезия и последующего отжига в вакууме [13,14,66]. Увеличение периода осцилляций Франца-Келдыша при адсорбции цезия связано с увеличением приповерхностного электрического поля и изгиба зон из-за зарядки адатом-индуцированных донорных состояний в запрещённой зоне (рис.3.2b). Уменьшение амплитуды сигнала фотоотражения, которая пропорциональна величине фото-ЭДС, при покрытии более 0.5 ML цезия (рис.3.2c) связано с увеличением скорости поверхностной рекомбинации неравновесных носителей заряда из-за образования двумерных островков цезия с металлическим спектром коллективных возбуждений на поверхности GaAs [65,66]. Последующий прогрев поверхности Cs/GaAs(001) при температуре 400°C приводит к десорбции цезия, в результате чего электрическое поле и изгиб зон уменьшается, что видно по уменьшению периода осцилляций Франца-Келдыша в спектре фотоотражения, представленном на рис.3.2d.

На рис.3.3 представлены зависимости изгиба зон при адсорбции цезия на As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхности GaAs(001), кружки и треугольники, соответственно [14,66]. Видно, что на As-обогащённой поверхности изгиб зон резко увеличивается при малых покрытиях, проходит через максимум при  $\theta_{Cs} \sim 0.1$  ML и затем насыщается. Такое поведение с

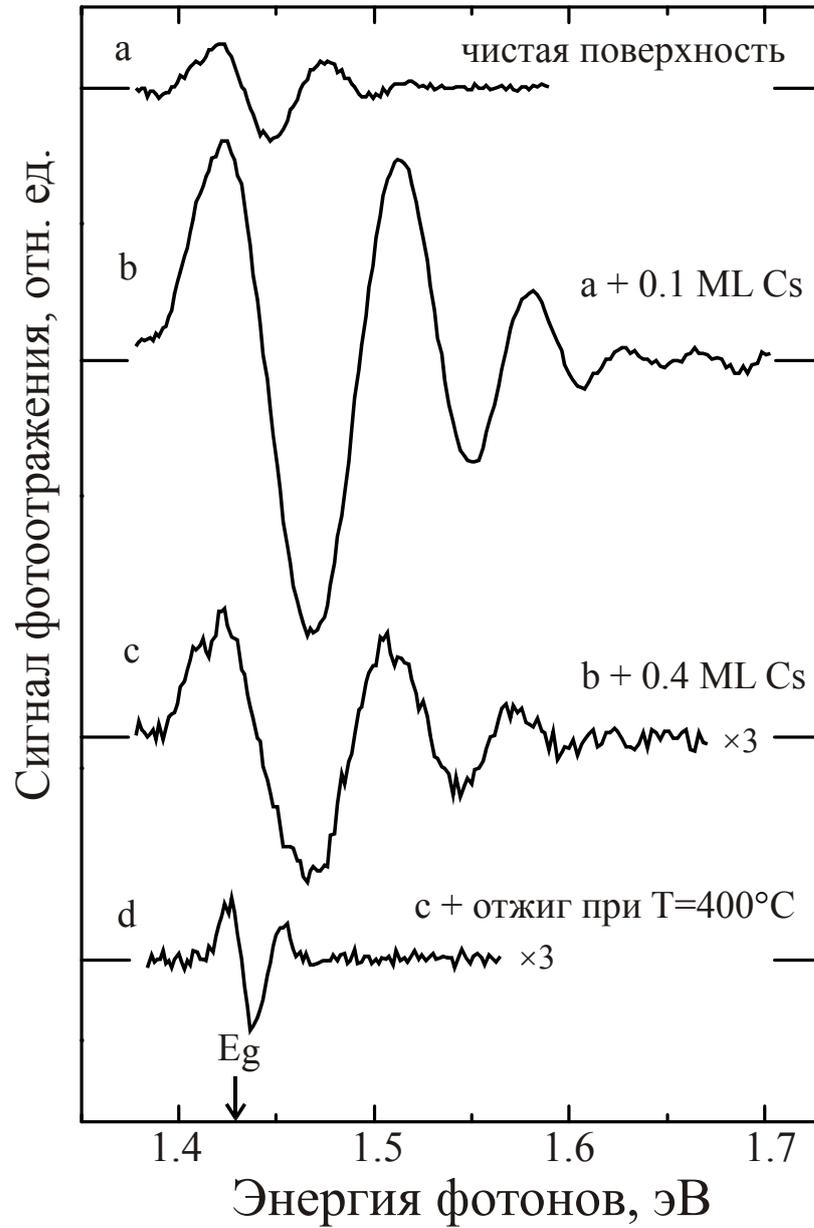


Рис. 3.2. Спектры фотоотражения чистой As-обогащённой поверхности GaAs(001) (a), после адсорбции цезия (b и c) и последующего прогрева при температуре  $T=400^{\circ}\text{C}$  (d).

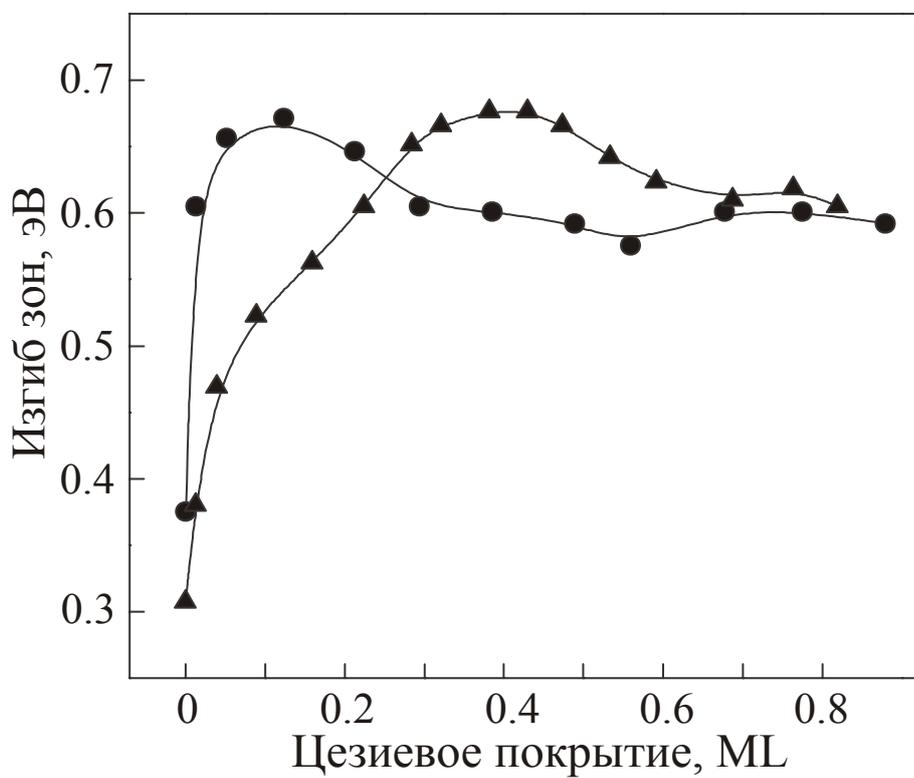


Рис. 3.3. Эволюция изгиба зон при нанесении цезия на As-обогащённую (кружки) и Ga-обогащённую (треугольники) поверхность GaAs(001).

"овершутом" ранее наблюдалось на поверхностях Cs/GaAs(110) [2,48,57] и Cs/GaAs(001) [6,74,75] и может быть качественно объяснено в терминах закрепления уровня Ферми на Cs-индуцированном поверхностном состоянии и последующей эволюцией энергетического положения этого состояния под действием адатом-индуцированных микродиполей.

Эволюция  $\phi_S(\theta_{Cs})$  на Ga-обогащённой поверхности существенно иная: при малых цезиевых покрытиях изгиб зон возрастает медленнее, максимум достигается при  $\theta_{Cs} \approx 0.4$  ML, а при  $\theta \sim 0.2$  ML наблюдается дополнительное «плечо», свидетельствующее о том, что зависимость  $\phi_S(\theta_{Cs})$  имеет сложную структуру. При покрытиях более 0.5 ML цезия изгиб зон насыщается на том же значении  $\phi_S \approx 0.6$  эВ, как и на As-обогащённой поверхности GaAs(001). Это означает, что при больших покрытиях  $\theta_{Cs} > 0.5$  ML, когда происходит переход от газа адатомов к двумерным металлическим островкам, спектр одночастичных электронных состояний, определяющих величину изгиба зон, слабо зависит от состава и структуры исходной поверхности. Таким образом, различному поведению атомной структуры при адсорбции цезия на As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностях соответствуют существенные различия в эволюции поверхностных состояний, определяющих величину изгиба зон.

### **§3.2 Тонкая структура дозовых зависимостей изгиба зон и фото-ЭДС в системе Cs/GaAs(001)**

Проявление сложного спектра поверхностных состояний в виде дополнительного плеча на зависимости  $\phi_S(\theta_{Cs})$  можно заметить на рис.3.3 при адсорбции цезия на Ga-обогащённой поверхности. Для детального изучения трансформации спектра Cs-индуцированных состояний при изменении состава и структуры поверхности GaAs(001) были измерены дозовые зависимости изгиба зон при различных температурах прогрева  $T=400-620$  °С,

проводившегося перед очередным нанесением цезия [15,16,22]. Эти эксперименты проводились с использованием нового алгоритма измерения спектров фотоотражения непосредственно во время нанесения адсорбата (см. §2.5). На рис.3.4(а) показана зависимость изгиба зон от времени нанесения цезия на As-обогащённую поверхность (квадратики), а также дозовые зависимости, измеренные после прогревов цезированного образца при температурах 450°C (кружки) и 580°C (треугольники). Исходная As-обогащённая поверхность приготовлена химическим удалением оксидов и прогревом в вакууме при температуре 400°C. Зависимость  $\varphi_S(\theta_{Cs})$  с одним главным максимумом, измеренная при нанесении Cs на As-обогащённую поверхность (рис.3.4а, квадратики), наиболее близка к наблюдавшейся ранее зависимости изгиба зон на поверхности GaAs(110) с адсорбированными слоями щелочных металлов [2,48,57] и на границе раздела Cs/GaAs(001) (см. работы [6,74,75] и рис.3.3 кружки). Однако и здесь (рис.3.4а квадратики) проявляется более слабый, но надёжно регистрируемый дополнительный максимум при покрытии  $\theta_{Cs} \approx 0.45$  ML цезия, который не наблюдался на зависимостях  $\varphi_S(\theta_{Cs})$ , измеренных с меньшей детальностью.

Нанесение цезия после прогрева поверхности Cs/GaAs(001) при температуре  $T = 450^\circ\text{C}$  приводит к сдвигу основного и дополнительного максимумов в сторону больших доз (кружки на рис.3.4а). Наиболее интересная и сложная зависимость  $\varphi_S(\theta_{Cs})$  с "тонкой структурой", состоящая из нескольких максимумов и минимумов, воспроизводимо наблюдается при нанесении цезия на Ga-обогащённую поверхность, полученную после прогрева при относительно высоких температурах  $T = 540\text{-}600^\circ\text{C}$ . Треугольниками на рис.3.4а показана такая зависимость, измеренная после прогрева при  $T = 580^\circ\text{C}$ , когда "тонкая структура" выражена наиболее отчетливо. "Тонкая структура" зависимости изгиба зон от дозы цезия ранее не наблюдалась ни для одной системы адсорбат-полупроводник.

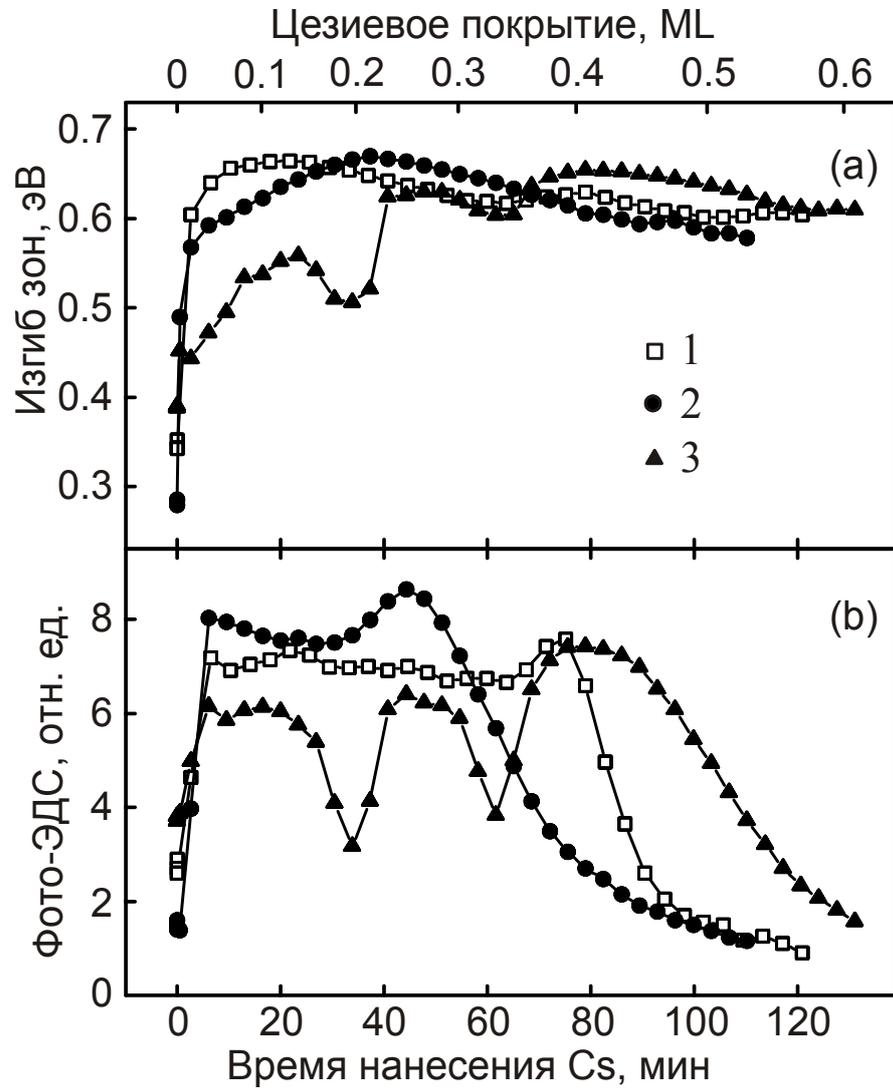


Рис. 3.4. Дозовые зависимости изгиба зон (а) и фото-ЭДС (б) при нанесении цезия на As-обогащённую поверхность (1), а также на Ga-обогащённые поверхности, полученные прогревом цезированного образца при температуре 450°C (2) и 580°C (3). Верхняя шкала соответствует покрытию при нанесении цезия на As-обогащённую поверхность.

Помимо максимумов при покрытиях  $\theta_{Cs} \approx 0.15, 0.3$  и  $0.45$  ML, при малых покрытиях на зависимости  $\varphi_s(\theta_{Cs})$  проявляется особенность в виде дополнительной ступеньки при  $\theta_{Cs} \sim 0.03$  ML. На рис.3.5 показана область малых покрытий, измеренная более детально в экспериментах с уменьшенным на порядок потоком цезия. Видно, что дополнительная ступенька надежно наблюдается при адсорбции цезия на Ga-обогащенной поверхности и отсутствует на As-обогащенной поверхности. На рис.3.5 сплошными линиями приведены расчетные зависимости в модели дискретного адатом-индуцированного состояния с энергией выше потолка валентной зоны  $E \approx 0.51$  эВ для As-обогащенной поверхности и  $E \approx 0.38$  эВ для поверхности, обогащенной галлием. Видно, что расчетные кривые качественно описывают начальное поведение изгиба зон на As-обогащенной и Ga-обогащенной поверхностях. С ростом покрытия на Ga-обогащенной поверхности наблюдается сильное расхождение поведения изгиба зон с моделью. Таким образом, уже начиная с малых цезиевых покрытий  $\theta \approx 0.03$  эВ, когда взаимодействие между адатомами, по-видимому, не оказывает существенного влияния на спектр адатом-индуцированных ПС, формируется сложный спектр электронных состояний.

Прогрев образца при температуре прогрева  $T \approx 620^\circ\text{C}$  приводит к полному исчезновению "тонкой структуры" в зависимости  $\varphi_s(\theta_{Cs})$ , что может быть обусловлено генерацией термодфектов и ухудшением морфологии поверхности, которые препятствуют упорядоченной адсорбции цезия.

При адсорбции цезия на поверхности GaAs(001) "тонкая структура" проявляется в дозовых зависимостях не только изгиба зон, но и поверхностной фото-ЭДС. На рис.3.4b показана эволюция амплитуды осцилляций Франца-Келдыша в спектрах ФО, которая пропорциональна величине поверхностной фото-ЭДС, при адсорбции Cs на поверхности GaAs(001) с различным составом и атомной структурой. Из сравнения рис.3.4a и 3.4b видно, что "тонкая

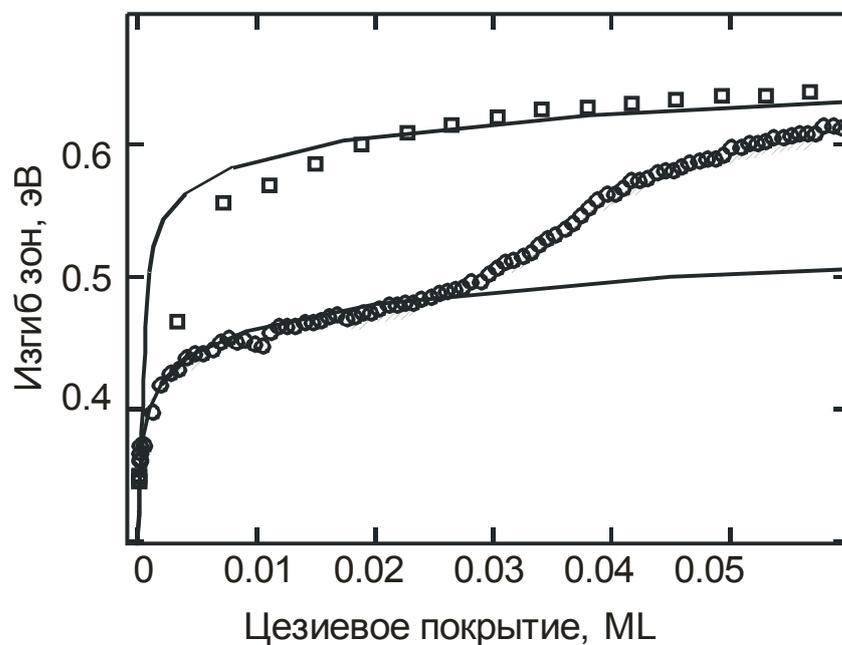


Рис. 3.5 Эволюция изгиба зон при адсорбции цезия на As- и Ga-обогащённой поверхности, квадратики и кружки соответственно. Сплошные линии рассчитаны путём решения уравнения зарядовой нейтральности.

структура" в дозовых зависимостях фото-ЭДС богатый набор особенностей проявляется более отчетливо, чем в дозовой зависимости изгиба зон. Общей особенностью поведения фото-ЭДС на этих поверхностях является падение при больших временах нанесения Cs, которое обусловлено, по-видимому, увеличением скорости поверхностной рекомбинации вследствие образования двумерных металлических островков [54,54]. Однако, поскольку величина фото-ЭДС сложным образом зависит от большого числа параметров (от изгиба зон, сечений захвата и скорости рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда) эти особенности труднее интерпретировать. Тем не менее, надежное наблюдение "тонкой структуры" с большой относительной амплитудой в дозовой зависимости фото-ЭДС и корреляция с дозовой зависимостью изгиба зон подтверждает достоверность обнаруженного явления.

Причины возникновения "тонкой структуры" и увеличение её амплитуды с ростом температуры в диапазоне 540-580°C неясны. Возможно, что "тонкая структура" возникает при адсорбции цезия на определённую высокотемпературную Ga-обогащённую реконструкцию (4×6) [59,104]. Другая возможность связана с ростом шероховатости при увеличении температуры и со спецификой адсорбции Cs на поверхности с развитым микрорельефом. Для выяснения влияния морфологии поверхности на особенности дозовых зависимостей изгиба зон, мы провели измерения этих зависимостей на атомарно-гладких и шероховатых поверхностях GaAs(001) [20]. Для этих экспериментов использовались ростовые поверхности эпитаксиальных слоёв, выращенных методом МОСГЭ, а также поверхности приготовленные отжигами в молекулярном водороде. В результате отжига поверхность становилась либо атомарно-гладкой, либо шероховатой, в зависимости от условий эксперимента [20,105]. Измерение морфологии поверхности проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [105,106,107]. На рис.3.6 показаны изображения поверхности, полученной методом АСМ. Видно, что на ростовой поверхности (рис.3.6а) и на поверхности, выглаженной с помощью отжига в равновесных

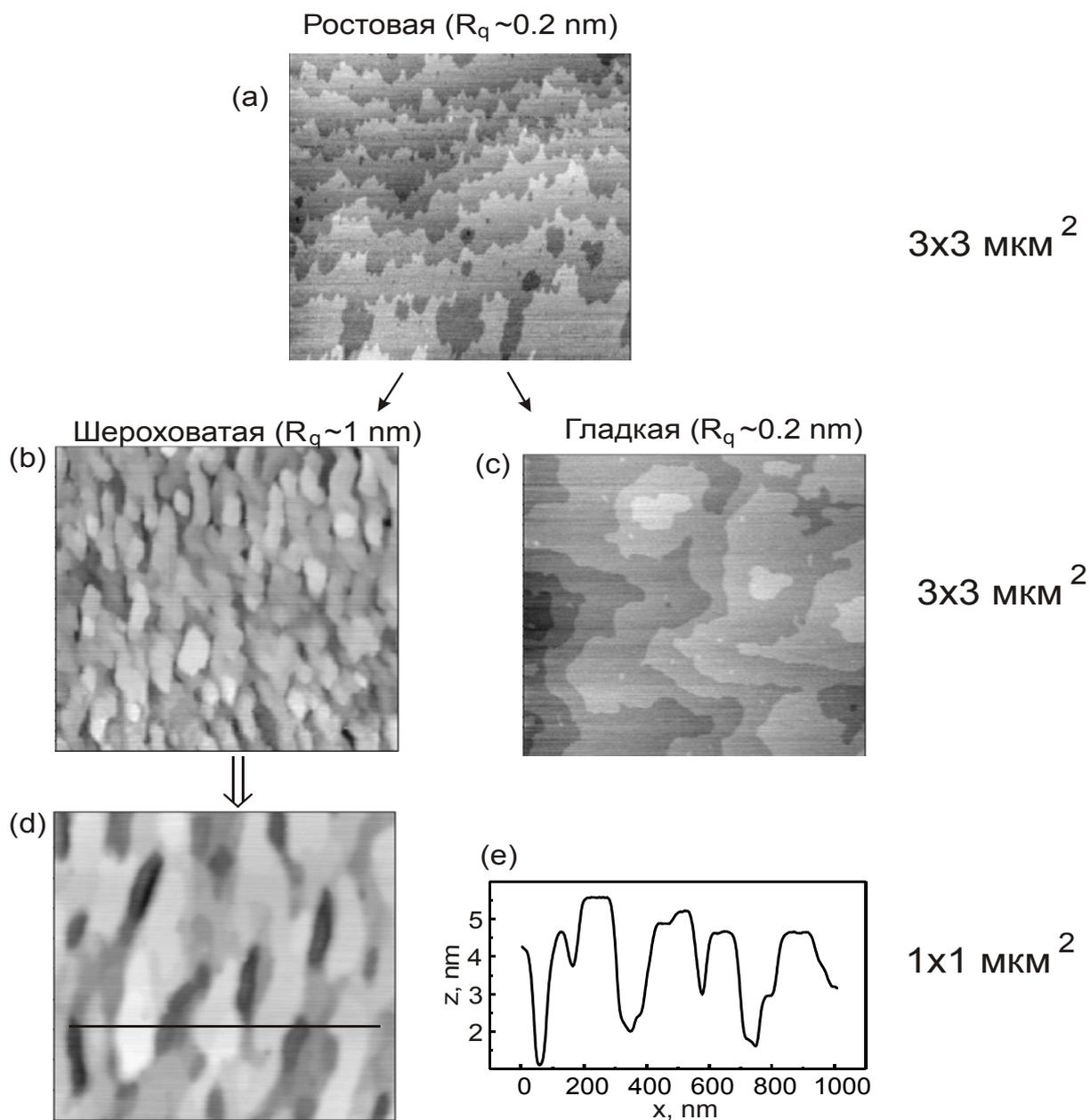


Рис. 3.6. АСМ изображения поверхности GaAs. (a) – ростовая поверхность, (b) – шероховатая, после отжига в неравновесных условиях, (c) – выглаженная в равновесных условиях, (d) – фрагмент поверхности (b) размером  $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ , (e) – рельеф поверхности (d).

условиях при температуре  $T = 575^\circ\text{C}$  (рис.3.6с) наблюдаются атомарно-гладкие террасы, разделённые ступенями моноатомной высоты  $h \approx 0.3$  нм. На этих поверхностях величина среднеквадратичной шероховатости  $R_q$ , рассчитанная по участку размером  $1 \times 1$  мкм<sup>2</sup>, не превышает 0.2 нм. На шероховатой поверхности, полученной отжигом в неравновесных условиях при температуре  $T = 620^\circ\text{C}$ , наблюдается развитый рельеф с существенно большей величиной  $R_q \approx 1$  нм (рис.3.6b).

Зависимости изгиба зон, измеренные на As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностях GaAs(001) с различной морфологией показаны на рис.3.7а и рис.3.7b, соответственно. Видно, что зависимости, измеренные на ростовой и выглаженной поверхности со сходной морфологией, близки. При адсорбции цезия на As-обогащённой поверхности эти зависимости совпадают в пределах точности эксперимента, за исключением небольшого различия в области покрытий  $\theta_{\text{Cs}} \sim 0.4$  ML (рис.3.7а). Видно, что на шероховатой поверхности во всей области цезиевых покрытий изгиб зон больше, чем на гладких поверхностях. Возможно, это следствие вклада в изгиб зон поверхностных состояний, индуцированных структурными дефектами шероховатой поверхности. Данное отличие свидетельствует о том, что морфология существенно влияет на спектр электронных состояний, которые образуются при адсорбции цезия, и на поведение изгиба зон  $\varphi_s(\theta_{\text{Cs}})$ .

Из рис.3.7b видно, что поведение  $\varphi_s(\theta_{\text{Cs}})$  на поверхностях с различной морфологией является немонотонным, однако максимальная амплитуда "тонкой структуры" достигается на гладкой поверхности. Таким образом, можно заключить, что немонотонное поведение  $\varphi_s(\theta_{\text{Cs}})$ , по-видимому, обусловлено упорядоченной адсорбцией цезия на высокотемпературной атомной реконструкции Ga-обогащённой поверхности, а не шероховатостью поверхности.

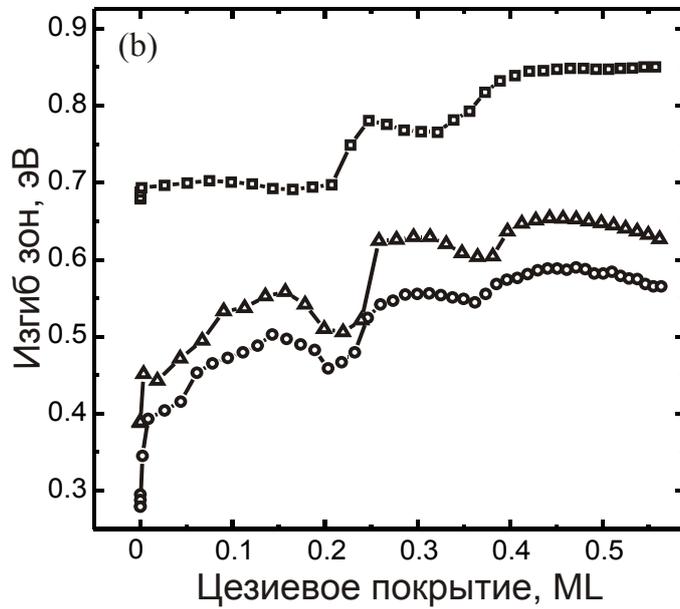
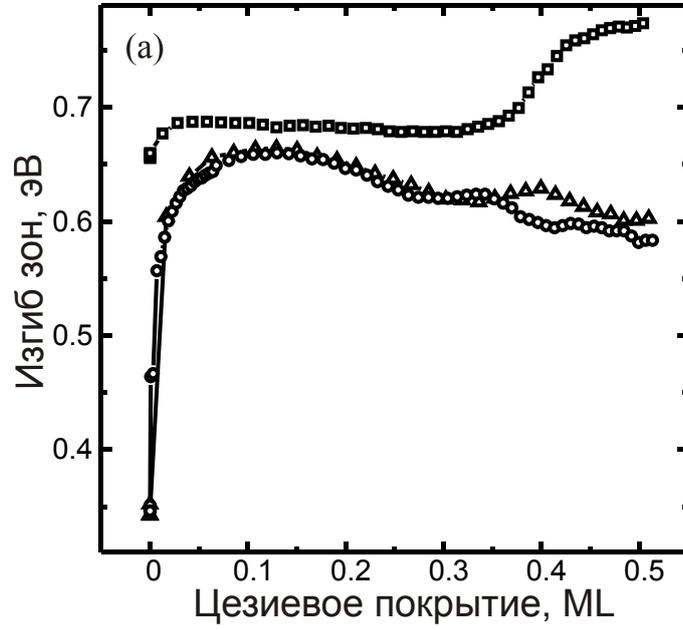


Рис. 3.7. Эволюция изгиба зон на ростовой (кружки), выглаженной отжигом в равновесных условиях (треугольники) и шероховатой (квадратики) поверхности GaAs: (a) As-обогащённая поверхность, (b) Ga-обогащённая поверхность.

### **§3.3 Расчет эволюции изгиба зон и сопоставление с экспериментом**

Обнаруженное немонотонное поведение изгиба зон при адсорбции цезия с несколькими максимумами и минимумами ранее не наблюдалось ни для одной системы адсорбат-полупроводник. Зависимость  $\varphi_S(\theta_{Cs})$  с одним максимумом может быть объяснена образованием в запрещённой зоне одного адатом-индуцированного уровня [7], поэтому естественно предположить, что "тонкая структура" в виде нескольких максимумов возникает благодаря формированию набора уровней. Эти уровни могут быть обусловлены последовательным заполнением различных адсорбционных мест. В §3.1 показано, что на поверхности, обогащённой галлием, адсорбция цезия происходит более упорядоченно по сравнению с поверхностью, обогащённой мышьяком. Возможно поэтому "тонкая структура" проявляется на Ga-обогащённой поверхности GaAs(001).

Для того чтобы проверить эти предположения и определить параметры адатом-индуцированных состояний, следует сравнить эксперимент с теорией. К сожалению, известные теоретические расчёты "из первых принципов" [45,46,47] не позволяют корректно описать эволюцию поверхностных электронных состояний при увеличении концентрации адатомов с адекватным учётом сложности системы Cs/GaAs(001). В данной работе полученные результаты были сопоставлены с полуколичественной моделью Клепайса и Харрисона [7], в которой учитывается влияние адатом-индуцированных микродиполей на энергию поверхностных состояний [22]. Зависимость  $\varphi_S(\theta_{Cs})$ , рассчитанная по этой модели в предположении, что при адсорбции цезия в запрещённой зоне последовательно генерируются четыре поверхностных уровня, показана на рис.3.8 сплошной линией и, как видно, хорошо описывает экспериментальную зависимость, представленную треугольниками. Пороговые покрытия, при которых возникают очередные уровни, показаны на рис.3.8 стрелками с номерами. Энергетическое положение каждого уровня и доля

адатомов цезия, создающих эти уровни, а также пороговые покрытия служили подгоночными параметрами. Найденные из сопоставления расчёта с экспериментом уровни энергии, отчитанные от потолка валентной зоны, лежат в диапазоне от 0.65 эВ до 1.2 эВ, а факторы заполнения – от 1 % до 4 %. Форма каждого максимума зависимости изгиба зон от концентрации адатомов определяется, главным образом, параметрами соответствующего поверхностного состояния, поэтому, несмотря на большое число подгоночных параметров, задача является "хорошо обусловленной", и значения параметров определяются с разумной точностью ( $\leq 10-20\%$ ).

Следует отметить, что, несмотря на хорошее согласие расчёта с экспериментом, модель дискретных уровней, индуцированных отдельными цезиевыми адатомами, заведомо неприменима в области  $\theta_{Cs} \sim 0.5 ML$ , поскольку в этой области покрытий взаимодействие между цезиевыми адатомами приводит к конденсации адатомов в двумерные островки с металлическим спектром электронных возбуждений.

### ***§3.4 Гистерезис зависимости изгиба зон от величины покрытия при адсорбции и термодесорбции цезия на поверхности GaAs(001)***

Малые значения факторов заполнения означают, что в формировании наиболее высокоэнергетических уровней, определяющих изгиб зон, участвует только малая доля атомов цезия, в то время как большая часть адатомов создаёт донорные поверхностные состояния, которые остаются незаряженными, поскольку лежат ниже уровня Ферми – в нижней части запрещённой зоны и, возможно, на фоне валентной зоны. Можно предположить, что высокоэнергетические донорные состояния индуцированы слабосвязанными адатомами, в то время как сильно связанным, "аккомодированным" адатомам отвечают состояния, лежащие ниже по энергии. Для проверки

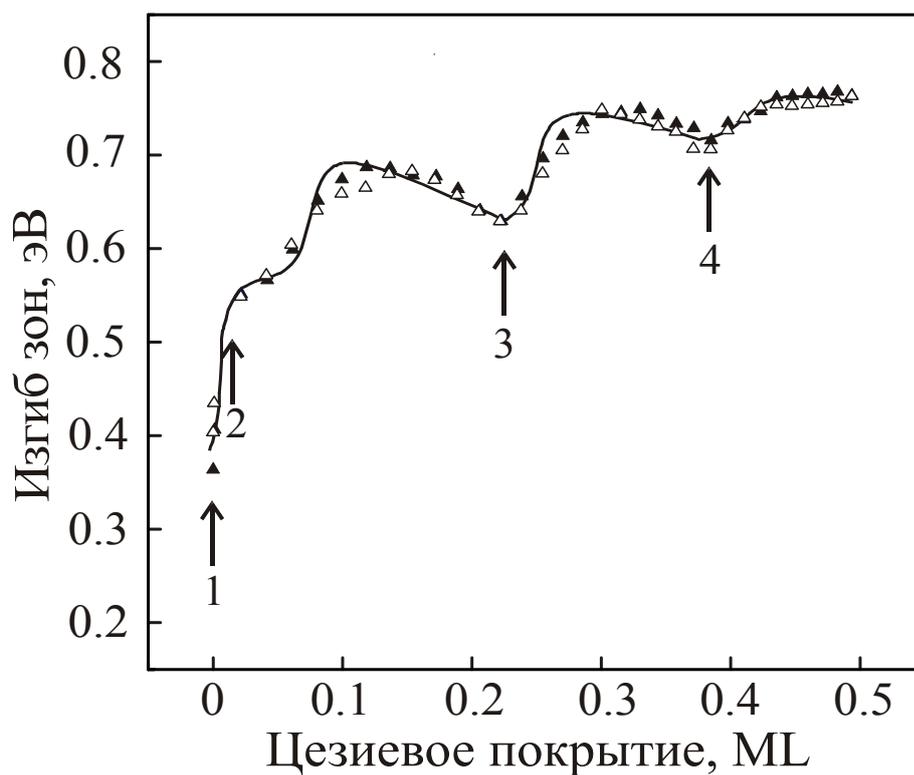


Рис. 3.8. Эволюция изгиба зон при первой адсорбции цезия (заполненные треугольники) и при повторной адсорбции цезия (пустые треугольники). Сравнение этих зависимостей показывает степень воспроизводимости эксперимента. Сплошная линия – расчёт.

этого предположения мы провели эксперименты по измерению изгиба зон после изохронных десятиминутных отжигов поверхности с различным начальным цезиевым покрытием [15,16,22]. Измерение спектров фотоотражения проводилось после остывания образца до температуры ниже 30°C. Результаты показаны на рис.3.9. Из рис.3.9 видно, что прогрев поверхности Cs/GaAs(001) при относительно низких температурах  $T \leq 200^\circ\text{C}$ , когда большая часть адатомов остаётся на поверхности [109,110], приводит к резкому падению изгиба зон. Для зависимости изгиба зон от температуры прогрева, полученной после адсорбции 0.5 ML цезия, видно, что после прогрева при  $T \approx 300^\circ\text{C}$  изгиб зон достигает минимума  $\phi_S \approx 0.25$  эВ. Это значение заметно меньше начального изгиба зон на чистой поверхности  $\phi_S \approx 0.35$  эВ. Таким образом, из рисунка видно, что связь изгиба зон и цезиевого покрытия может быть неоднозначной. Чтобы убедиться в этом, мы построили зависимость изгиба зон от цезиевого покрытия при адсорбции и термодесорбции цезия. Результат показан на рис.3.10. Адсорбции цезия соответствуют треугольники, десорбции – квадратики. Для определения величины цезиевого покрытия при десорбции использовались данные по Оже-спектроскопии [62], рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [108] и по флэш-десорбции цезия с поверхности GaAs(001) [109,110].

Зависимость изгиба зон при адсорбции и десорбции цезия была измерена дважды: первому измерению соответствуют заполненные точки, второму – пустые (рис.3.10). Видно, что в пределах точности эксперимента эти зависимости совпадают. Из рис.3.10 видно, что зависимость изгиба зон от величины цезиевого покрытия при десорбции ведет себя немонотонно. В области покрытий  $\theta_{\text{Cs}} < 0.05$  ML наблюдается рост изгиба зон на  $\approx 0.1$  эВ. Этот рост связан, вероятно, с образованием термодефектов на поверхности при высоких температурах и закреплению уровня Ферми на индуцированных дефектами поверхностных состояниях. В области покрытий 0.1-0.2 ML наблюдается максимум изгиба зон высотой  $\sim 0.1$ -0.2 эВ. Природа этого

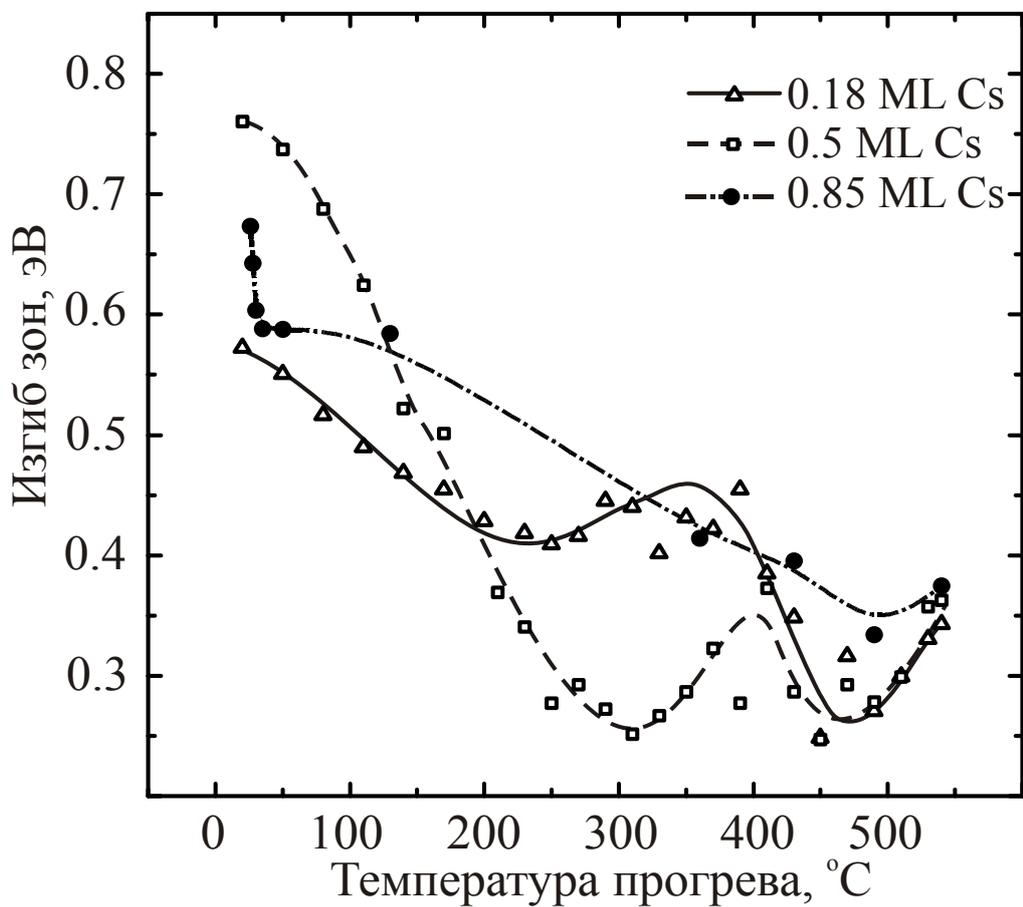


Рис. 3.9. Зависимость изгиба зон от температуры прогрева на поверхности Cs/GaAs(100) с различным начальным количеством цезия. Линии проведены для удобства восприятия.

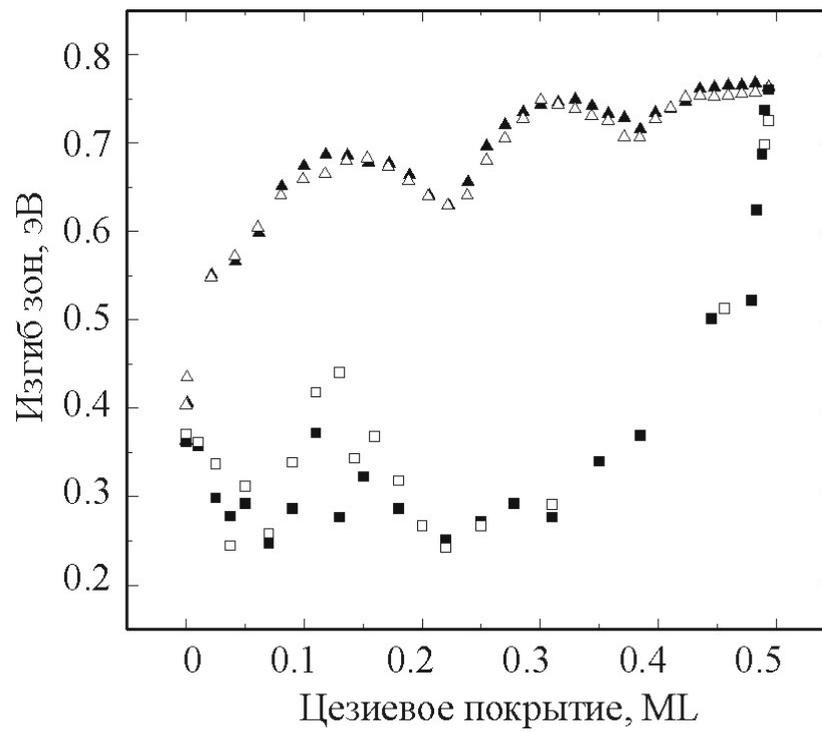


Рис. 3.10. Зависимость изгиба зон от величины цезиевого покрытия при адсорбции 0.5 ML цезия и его последующей термодесорбции.

максимума не вполне понятна. Возможно, что такое поведение изгиба зон связано с проявлением глубокого цезий-индуцированного состояния, для которого наблюдается теоретически предсказанное [7] поведение изгиба зон от Cs покрытия в виде максимума. Таким образом, с помощью термодесорбционных экспериментов удаётся обнаружить поверхностные адатом-индуцированные состояния, которые лежат глубоко по энергии и не проявляются при адсорбции.

Из рис.3.10 видно, что при циклическом нанесении и удалении цезия зависимость  $\varphi_S(\theta_{Cs})$  представляет собой воспроизводимую петлю гистерезиса. Наблюдение гистерезиса свидетельствует о том, что система Cs/GaAs(001), приготовленная при комнатной температуре, является метастабильной. Прогрев поверхности переводит систему в более стабильное состояние за счет термостимулированной диффузии, аккомодации и частичной десорбции слабо связанных адатомов. Эти процессы приводят к удалению высокоэнергетических поверхностных состояний и, как следствие, к уменьшению изгиба зон. Сильно связанные, аккомодированные адатомы, оставшиеся на поверхности после прогрева, создают более глубоко лежащие состояния. Вообще говоря, тот факт, что на поверхности Cs/GaAs(001) имеются адатомы с различной энергией связи, следует из формы термодесорбционных спектров, приведённых в литературе [109,110]. Однако о проявлении дисперсии энергии связи Cs адатомов в электронных свойствах поверхности Cs/GaAs(001), и, в частности, в эволюции изгиба зон  $\varphi_S(\theta_{Cs})$ , ранее не сообщалось.

Гистерезис зависимости  $\varphi_S(\theta_{Cs})$  наблюдался и при других цезиевых покрытиях. На рис.3.11 показана эволюция изгиба зон при нанесении Cs до покрытия  $\theta_{Cs} = 0.85 \text{ ML}$  и последующем удалении с помощью термодесорбции. Заполненным кружкам соответствует адсорбция цезия, пустым кружкам – термодесорбция. Видно, что одному и тому же покрытию при адсорбции соответствует существенно большее значение изгиба зон, чем при десорбции.

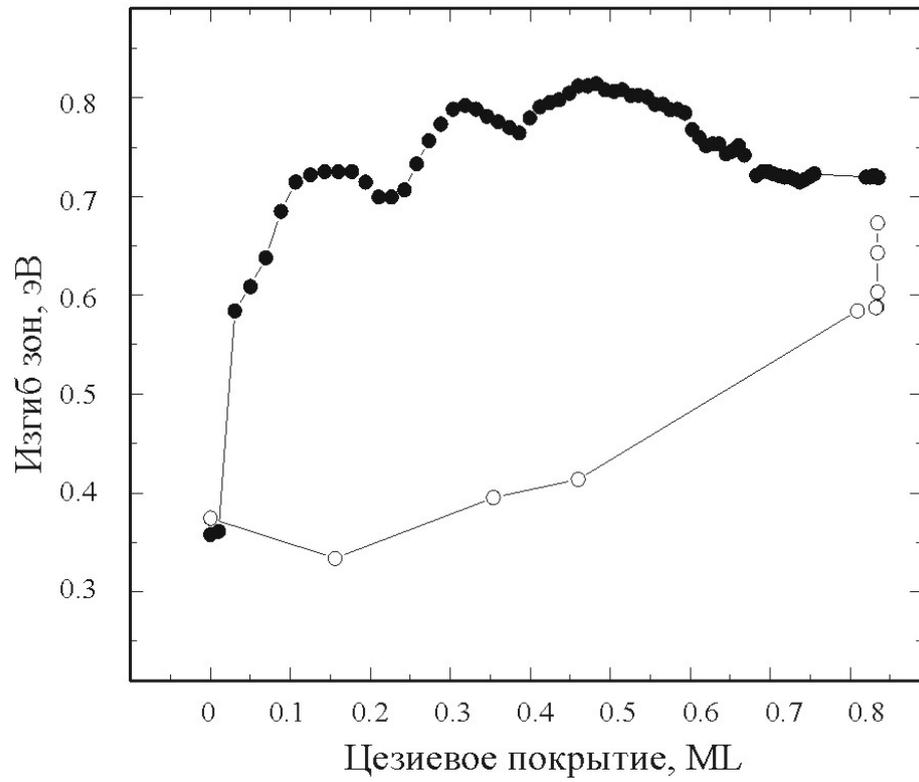


Рис. 3.11. Зависимость изгиба зон от величины цезиевого покрытия при адсорбции 0,85 ML цезия и последующей его термодесорбции

На рис.3.12 представлена зависимость изгиба зон от величины цезиевого покрытия при адсорбции 0.18 ML цезия (заполненные кружки) и последующей его термодесорбции (пустые кружки). Так же виден гистерезис в зависимости изгиба зон от величины цезиевого покрытия. Таким образом, гистерезис  $\varphi_s(\theta_{Cs})$  при адсорбции и термодесорбции цезия представляет общее явление и доказывает, что система металл-полупроводник является метастабильной, начиная с малых покрытий.

Следует отметить, что адатом-индуцированные состояния не исчерпывают всей совокупности электронных состояний поверхности Cs/GaAs(001). Поверхностные состояния в запрещённой зоне, обусловленные дефектами атомной структуры, имеются и на чистой поверхности GaAs(001) и определяют начальный изгиб зон. Адсорбция цезия разрушает исходную реконструкцию поверхности и, следовательно, даёт дополнительные дефекты. Эти дефекты также могут порождать поверхностные состояния, влияющие на изгиб зон. Тем не менее, полученные результаты показывают, что в системе Cs/GaAs(001) доминирующее влияние на поведение изгиба зон оказывает адатом-индуцированные поверхностные состояния. Эволюция изгиба зон при адсорбции цезия определяется малой долей слабо связанных адатомов, порождающих квазидискретный спектр поверхностных состояний вблизи середины запрещённой зоны. Большая часть Cs-индуцированных ПС обусловлена сильно связанными адатомами [50] и распределена в широкой полосе энергий, перекрывающей нижнюю половину запрещённой зоны и, возможно, часть валентной зоны.

Следует отметить, что стандартным методом изучения ПС в запрещённой зоне является метод фотоэмиссионной спектроскопии [1,2]. Вопрос о наблюдении Cs-индуцированных состояний в запрещённой зоне GaAs изучался этим методом только для грани (110) в работах [111,112,113,114], однако полученные в этих работах данные противоречивы. В работе Спайсера и др.

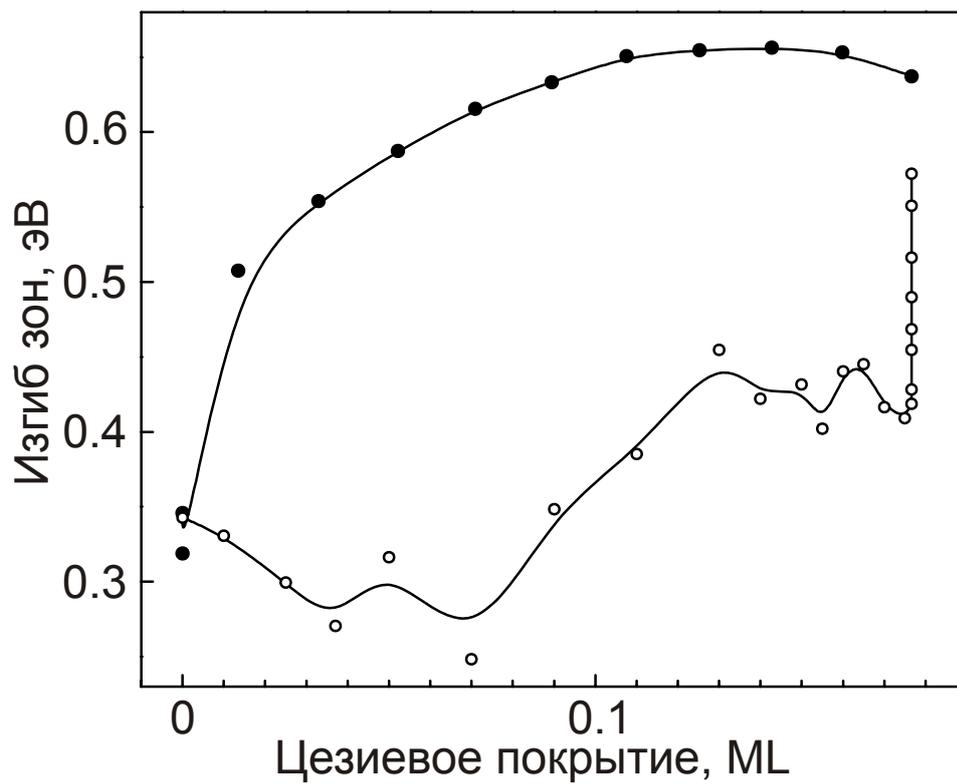


Рис. 3.12. Зависимость изгиба зон от величины цезиевого покрытия при адсорбции 0.18 ML цезия и последующей его термодесорбции.

[111] в спектрах фотоэмиссии границы Cs/GaAs(110) наблюдался монотонный хвост в запрещённой зоне, который может быть обусловлен эмиссией из непрерывно распределённых Cs-индуцированных поверхностных состояний. В работе Магнуссона и Райля [112] вместо монотонного хвоста в запрещённой зоне была обнаружена Cs-индуцированная линия, лежащая на 0.25 эВ выше потолка валентной зоны. Отметим, что в работе [112] измерения проводились с помощью He-газоразрядной лампы с основной линией He-I 21.2 эВ, когда на результаты оказывает влияние линия He-II с энергией 40.8 эВ. В экспериментах [113,114], где в качестве источника использовалось синхротронное излучение, при нанесении цезия на поверхность GaAs(110) наблюдалось Cs-индуцированное состояние в валентной зоне, а фотоэмиссия из запрещённой зоны отсутствовала. Отсутствие фотоэмиссионных линий, соответствующих фотоионизации дискретных адатом-индуцированных состояний, может быть объяснено "размазкой" спектра ПС по энергии из-за неоднородного уширения.

### ***§3.5 Кинетика изгиба зон на поверхности Cs/GaAs(001)***

Неравновесность границы раздела полупроводник-адсорбат должна приводить к кинетике электронных свойств этой границы после нанесения адсорбата вследствие релаксации адсорбционного слоя от неравновесного к квазиравновесному состоянию. Для поверхностей GaAs с адсорбированными слоями Cs и (Cs,O) такая кинетика проявлялась ранее в виде релаксации тока фотоэмиссии электронов в вакуум [115], а также релаксации величины сигнала фотоотражения, который пропорционален поверхностной фото-ЭДС. Предложенный в данной работе новый алгоритм измерения и обработки спектров ФО для систем с изменяющимися параметрами позволил изучить не только кинетику фото-ЭДС, но и кинетику изгиба зон на поверхности Cs/GaAs(001), происходящую вследствие атомных релаксационных процессов в адсорбированном слое после нанесения цезия [27]. Для этого непрерывное

измерение спектров ФО продолжалось после выключения источника цезия. Затем путём интерполяции из измеренного массива данных были получены спектры, соответствующие фиксированным моментам времени, и из этих спектров определена кинетика изгиба зон.

На рис.3.13 представлены релаксационные зависимости для изгиба зон (а) и фото-ЭДС (b), измеренные на Ga-обогащённой поверхности при различных цезиевых покрытиях: в первом максимуме изгиба зон ( $\theta_{Cs}=0.15$  ML), в первом минимуме ( $\theta_{Cs}=0.2$  ML), во втором и третьем максимуме ( $\theta_{Cs}=0.3$  ML,  $\theta_{Cs}=0.45$  ML). Для каждого покрытия величина изгиба зон и фото-ЭДС нормирована на соответствующее значение, измеренные непосредственно перед выключением цезиевого источника.

Сплошными линиями на рис.3.13 показана аппроксимация эксперимента экспоненциальными зависимостями следующего вида:

$$1 - \beta \cdot (1 - \text{Exp}[-\frac{t}{\tau}]) \quad (9)$$

где амплитуда  $\beta$  и время релаксации  $\tau$  служили подгоночными параметрами. Времена релаксации  $\tau$ , определённые из описания эксперимента формулой (9) лежат в диапазоне 3-10 минут. Максимальная амплитуда релаксации изгиба зон наблюдается в первом минимуме зависимости  $\phi_S(\theta_{Cs})$  и составляет  $\beta \approx 18\%$ . В первом и втором максимуме амплитуда релаксации  $\phi_S$  составляет около  $\beta \approx 8\%$ . При  $\theta_{Cs} \geq 0.45$  ML, когда на поверхности Cs/GaAs(001) наблюдается переход от отдельных адатомов к двумерным металлическим островкам [54,54,56], изгиб зон и фото-ЭДС с экспериментальной точностью  $\sim 1-2\%$  остаются постоянными.

Неравновесность цезиевого адсорбционного слоя приводит к тому, что в методике измерения дозовой зависимости  $\phi_S(\theta_{Cs})$  при непрерывном нанесении цезия для каждого покрытия определяется значение изгиба зон, отличающееся от равновесного, причём разница между равновесным и неравновесным

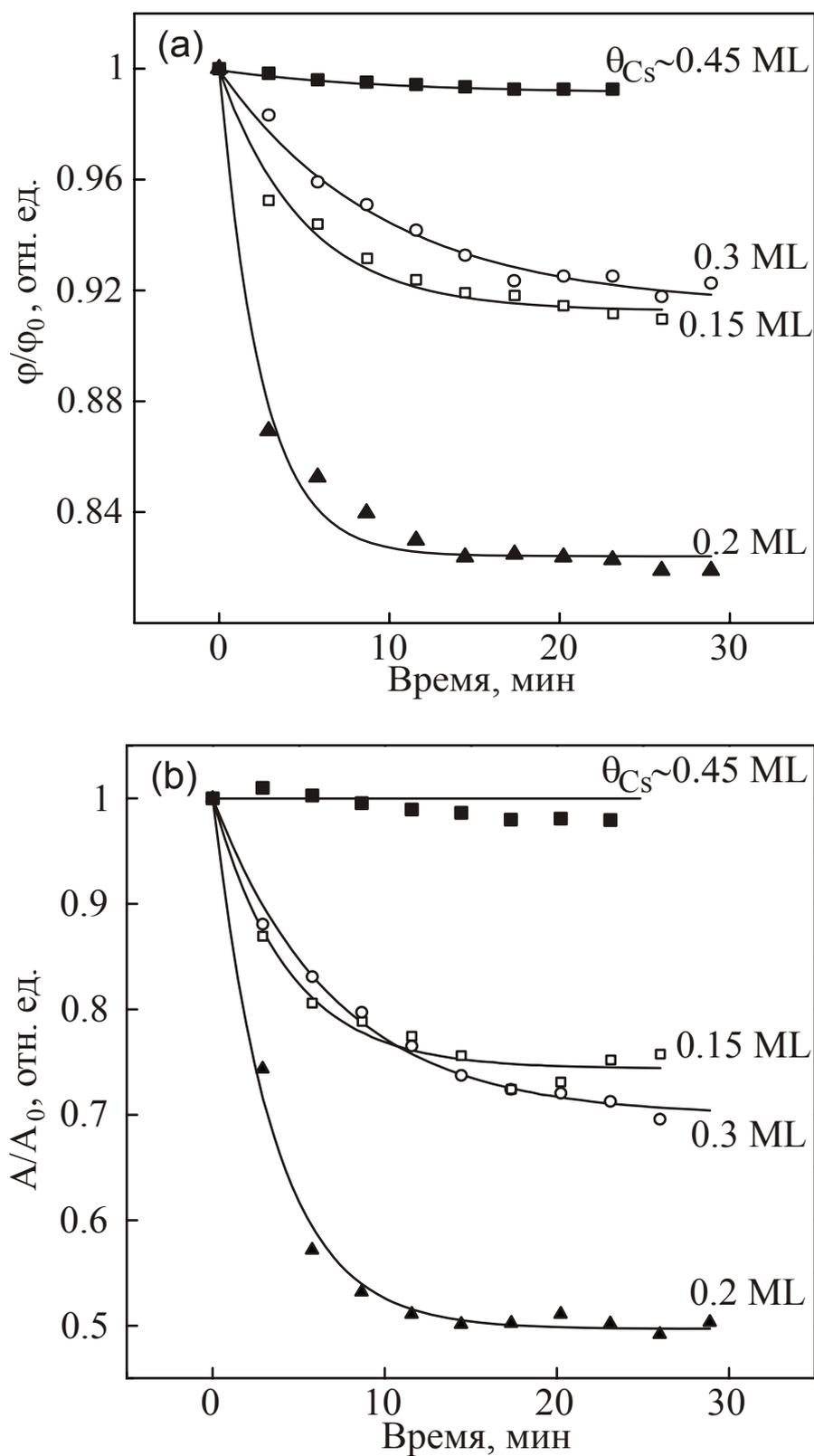


Рис. 3.13. Релаксация изгиба зон (а) и фото-ЭДС (б) при различных цезиевых покрытиях после выключения Cs источника. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных точек экспоненциальной зависимостью (9).

значением  $\varphi_S$  зависит от величины потока цезия. Для выяснения степени влияния неравновесности цезиевого слоя на форму измеренных зависимостей  $\varphi_S(\theta_{Cs})$ , мы сопоставили дозовые зависимости изгиба зон, измеренные с помощью нового алгоритма, при непрерывном нанесении цезия, и с помощью традиционного алгоритма, в котором спектры ФО измеряются при фиксированных значениях  $\theta_{Cs}$ , после прихода системы к квазиравновесию. Результаты показаны на рис.3.14 кружками и треугольниками, соответственно. В традиционном методе вначале измерялся спектр ФО на чистой поверхности, затем спектры при фиксированных Cs покрытиях. После каждого нанесения цезия сигнал фотоотражения уменьшался на некоторую величину (до 50% от величины, измеренной непосредственно перед выключением Cs источника) за время от 3 до 10 минут и затем насыщался. Мы экспериментально убедились, что это уменьшение не связано с десорбцией цезия или с влиянием остаточной атмосферы сверхвысоковакуумной камеры, а вызвано, по-видимому, релаксационными процессами в Cs слое. Спектры измерялись после насыщения сигнала ФО, так что ошибка, обусловленная искажением спектров из-за дрейфа сигнала, не превышала 3%. Типичный интервал между окончанием нанесения цезия и началом измерения спектра составлял 5-20 минут. Время проведения эксперимента составляло около 10 часов.

Для сравнения на рис.3.14 кружками представлена зависимость изгиба зон, измеренная при непрерывном нанесении цезия. Данный эксперимент был проведен за 3 часа. Видно, что зависимости, измеренные разными способами, имеют близкую форму и на обеих наблюдается "тонкая структура". При этом зависимость, полученная при непрерывном нанесении цезия, измерена более детально. Видно также, что при покрытиях  $\theta_{Cs} < 0.45 \text{ ML}$  значения изгиба зон, измеренные при непрерывном нанесении цезия превышают значения, измеренные с помощью традиционного алгоритма, когда поток Cs выключен и граница раздела приходит к квазиравновесию. При больших покрытиях

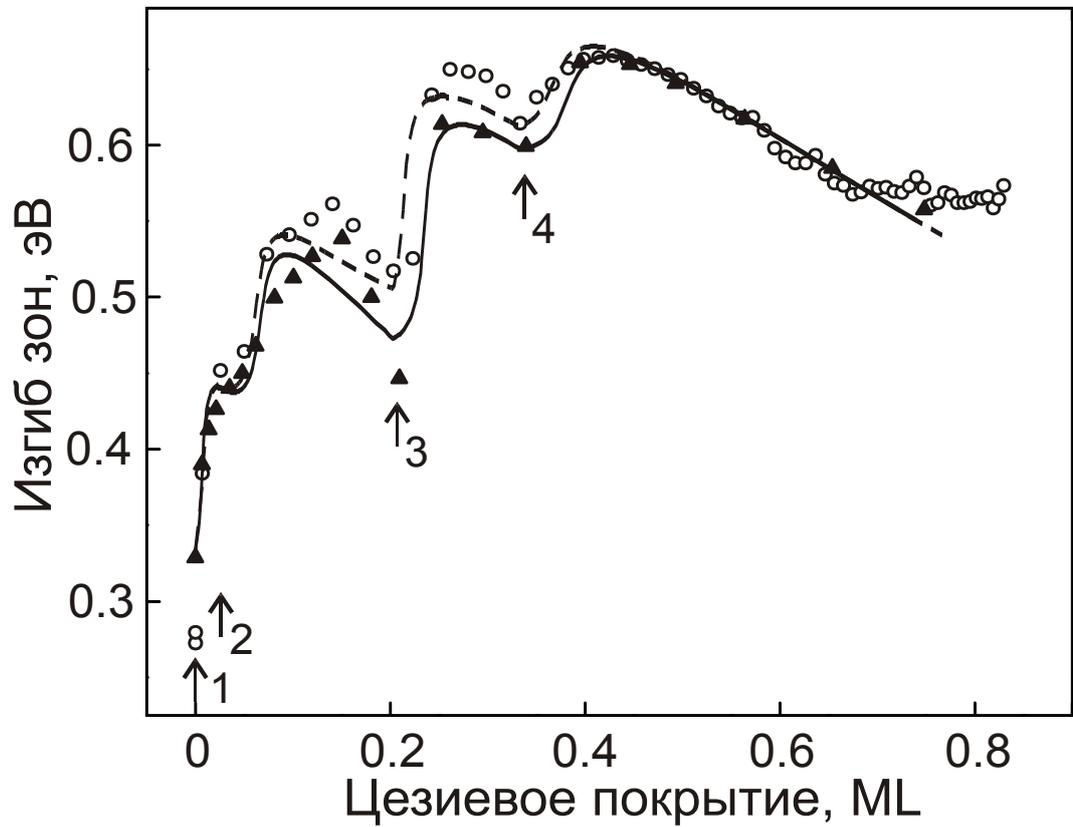


Рис. 3.14. Зависимость изгиба зон от цезиевого покрытия, измеренная после релаксации адсорбционного слоя Cs к квазиравновесному состоянию (треугольники) и при непрерывном нанесении цезия (кружки). Сплошной и пунктирной линией показан расчет зависимости изгиба зон от покрытия в квазиравновесном и неравновесном случае, соответственно. Стрелками показаны пороговые покрытия, при которых начинает заполняться соответствующее состояние.

$\theta_{Cs} > 0.45 \text{ ML}$  зависимости практически совпадают, в соответствии с приведенными на рис.3.14 кинетиками.

Измеренная в квазиравновесии экспериментальная зависимость была описана в предположении, что при адсорбции цезия на поверхности генерируются четыре адатом-индуцированных электронных состояния. Рассчитанная в этом предположении зависимость  $\varphi_S(\theta_{Cs})$  показана на рис.3.14 сплошной линией и описывает эксперимент, изображенный треугольниками. Энергии адатом-индуцированных состояний находятся в диапазоне 0.5-1.1 эВ, факторы заполнения – 0.01-0.05. Кинетика изгиба зон и фото-ЭДС возможно связана с аккомодацией неравновесного цезиевого слоя. Чтобы рассчитать зависимость  $\varphi_S(\theta_{Cs})$  для неравновесного случая, мы предположили, что часть адатомов  $\beta$ , адсорбируемых на поверхности, занимает следующее состояние, лежащее выше по энергии. На рис.3.14 штриховой линией показана зависимость, рассчитанная для параметра  $\beta = 0.12$ . Все остальные параметры были такими же, как при расчёте зависимости, описывающей квазиравновесный случай (сплошная линия). Видно, что штриховая линия правильно описывает наблюдаемое увеличение изгиба зон и уменьшение амплитуды "тонкой структуры", измеренное в эксперименте с непрерывным нанесением цезия по сравнению с квазиравновесным случаем. Возможная причина отсутствия кинетики изгиба зон при больших покрытиях  $\theta_{Cs} > 0.45 \text{ ML}$ , когда происходит переход от отдельных адатомов к двумерным островкам, состоит в быстрой конденсации поступающих на поверхность адатомов в цезиевые островки.

Таким образом, "тонкая структура" эволюции изгиба зон при адсорбции цезия на Ga-обогащённой поверхности наблюдается при обоих способах измерения спектров ФО и не связана с особенностями нового алгоритма спектроскопии фотоотражения. Показано, что влияние кинетики на форму "тонкой структуры" дозовой зависимости изгиба зон описывается в

предположении, что часть поступающих на поверхность адатомов занимает адсорбционные места, соответствующие соседнему, лежащему выше по энергии адатом-индуцированному поверхностному состоянию.

### **Заключение к главе III**

Основные результаты и выводы этой главы состоят в следующем:

1. Спектр электронных состояний, возникающих при адсорбции Cs на поверхности GaAs(001), зависит от состава и атомной структуры исходной поверхности.

2. На поверхности Cs/GaAs(001) впервые наблюдалось немонотонное поведение изгиба зон как функции цезиевого покрытия в виде нескольких максимумов и минимумов. Такое поведение свидетельствует о формировании сложного квазидискретного спектра адатом-индуцированных поверхностных состояний.

3. Определены параметры квазидискретного спектра адатом-индуцированных поверхностных состояний в предположении последовательной генерации четырех состояний в запрещенной зоне.

4. Изучена эволюция изгиба зон при адсорбции цезия на атомаро-гладких и шероховатых поверхностях GaAs(001). Влияние микрорельефа шероховатой поверхности, приводящего к увеличению изгиба зон и к уменьшению амплитуды "тонкой структуры", обусловлено, по-видимому, поверхностными состояниями, индуцированными структурными дефектами.

5. Обнаружен гистерезис зависимости изгиба зон от Cs покрытия при адсорбции и последующей термодесорбции цезия. Гистерезис указывает на метастабильность системы Cs/GaAs(001), приготовленной при комнатной температуре.

6. Кинетика изгиба зон и фото-ЭДС, наблюдаемая после выключения источника цезия, свидетельствует о формировании неравновесного адсорбционного слоя во время нанесения Cs и обусловлена, предположительно, диффузией и аккомодацией неравновесных адатомов. Эти процессы ведут к понижению энергии Cs-индуцированных поверхностных состояний и к уменьшению изгиба зон.

## **Глава IV. Атомная структура и электронные свойства поверхности GaAs(001) с адсорбированными слоями сурьмы и цезия**

В данной главе обсуждается совместное влияние сурьмы и цезия на атомную структуру и электронные свойства поверхности GaAs(001). В §4.1 изучена эволюция атомной структуры, изгиба зон и фото-ЭДС на поверхности GaAs(001) при адсорбции и десорбции сурьмы. Обнаружена конверсия Ga-обогащённой поверхности GaAs(001) с реконструкцией (4×2) в Sb-стабилизированную с реконструкцией (2×4) под действием сурьмы. Обнаруженное качественное различие в эволюции изгиба зон при адсорбции Sb на As- и Ga-обогащённых поверхностях указывает на влияние состава и атомной структуры поверхности GaAs(001) на электронный спектр границы раздела Sb/GaAs(001). В §4.2 изучена эволюция атомной структуры и электронных свойств при адсорбции и десорбции цезия на Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001)-(2×4). Сопоставление с результатами, изложенными в главе III, позволило установить связь между поведением атомной структуры и электронных состояний при адсорбции цезия на поверхностях GaAs(001), обогащённых мышьяком, галлием и сурьмой. В §4.3 проводятся результаты сравнительного изучения активирования Sb- и Ga-обогащённых поверхностей GaAs(001) цезием и кислородом до состояния с эффективным отрицательным электронным средством и определения электронных свойств ОЭС-фотокатодов с сурьмой GaAs:Sb(Cs,O) и без сурьмы GaAs(Cs,O).

### **§4.1 Атомная структура и электронные свойства поверхности Sb/GaAs(001)**

Известно, что слой сурьмы эффективно защищает поверхность GaAs от загрязнений и окисления на воздухе [11,84]. Удаление такого защитного слоя

путём прогрева в вакууме приводит к формированию Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001) с реконструкцией (2×4), на которой часть атомов мышьяка изовалентно замещена на атомы сурьмы.

Изовалентное замещение поверхностных атомов как способ модификации структуры и электронных свойств поверхности полупроводника представляет интерес как для научных исследований, так и для создания приборов. Атомная структура поверхности GaAs(001) при адсорбции и термодесорбции сурьмы изучалась в работах [11,80,81,82,83,84], в то время как электронные свойства границы раздела Sb/GaAs(001) изучены недостаточно. В данном параграфе приводятся результаты совместного исследования эволюции атомной структуры, изгиба зон и фото-ЭДС при адсорбции и термодесорбции сурьмы на поверхностях GaAs(001) с различным исходным составом и сверхструктурными реконструкциями.

#### **4.1.1 Эволюция атомной структуры поверхности GaAs(001) при адсорбции и термодесорбции сурьмы**

Известно, что при адсорбции сурьмы на поверхности GaAs образуется аморфный слой. При последующем прогреве образца при  $T > 440^\circ\text{C}$  часть сурьмы десорбируется с поверхности, а оставшаяся Sb встраивается в поверхность с формированием реконструкции (2×4) [11,80,81,82,83,84]. Во всех предшествующих работах для получения Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001)-(2×4) в качестве исходной использовалась As-обогащённая поверхность GaAs, которая так же имеет реконструкцию (2×4). Остаётся открытым вопрос, можно ли адсорбцией сурьмы и последующим прогревом перевести Ga-обогащённую поверхность GaAs с реконструкцией (4×2) в Sb-стабилизированную с реконструкцией (2×4).

В данной работе изучена эволюция атомной структуры при адсорбции и десорбции сурьмы как на As-обогащённой, так и на Ga-обогащённой поверхностях GaAs(001). При адсорбции сурьмы на обеих поверхностях

наблюдалось сходное разупорядочение поверхности, которое проявлялось в увеличении диффузного фона и уменьшении интенсивности дробных рефлексов в картинах дифракции медленных электронов [25,28,29]. Результаты адсорбции на Ga-обогащённой поверхности GaAs(001)-(4×2) представлены на рис.4.1. На рис.4.1а показана картина ДМЭ исходной чистой Ga-обогащённой поверхности GaAs(001)-(4×2). "Тяжи" слабой интенсивности, соответствующие периодичности ×2, исчезают при покрытии  $\theta_{\text{Sb}} \sim 0.4 \text{ ML}$ . После адсорбции 0.6 ML сурьмы в картине ДМЭ увеличивается диффузный фон и уменьшается интенсивность дробных рефлексов (рис.4.1b). Дробные рефлексы, отвечающие периоду ×4, видны вплоть до  $\theta_{\text{Sb}} \sim 0.6-0.8 \text{ ML}$  и исчезают при  $\theta_{\text{Sb}} \geq 1 \text{ ML}$ . Следует отметить, что наблюдаемое уменьшение интенсивности дробных рефлексов и увеличение диффузного фона может быть вызвано не только разрушением исходной реконструкции поверхности, но и рассеянием электронов в неупорядоченном слое адатомов.

Независимо от реконструкции исходной чистой поверхности GaAs(001), последующий прогрев приводил к формированию Sb-стабилизированной реконструкции. При температуре прогрева  $T \geq 200^\circ\text{C}$  в дифракционных картинах появляются целочисленные рефлексы. В согласии с результатами работ [11,84], после прогрева при  $T = 370^\circ\text{C}$  в картинах ДМЭ проявляется структура (1×3). В диапазоне температур 400-450°C наблюдалась смесь реконструкций (1×3) и (2×4) (рис.4.1c), а начиная с  $T = 450^\circ\text{C}$  и вплоть до 550°C – Sb-стабилизированная реконструкция (2×4) (рис.4.1d). Отметим, что переход от Ga-обогащённой поверхности GaAs(001)-(4×2) к Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001)-(2×4) наблюдался нами впервые.

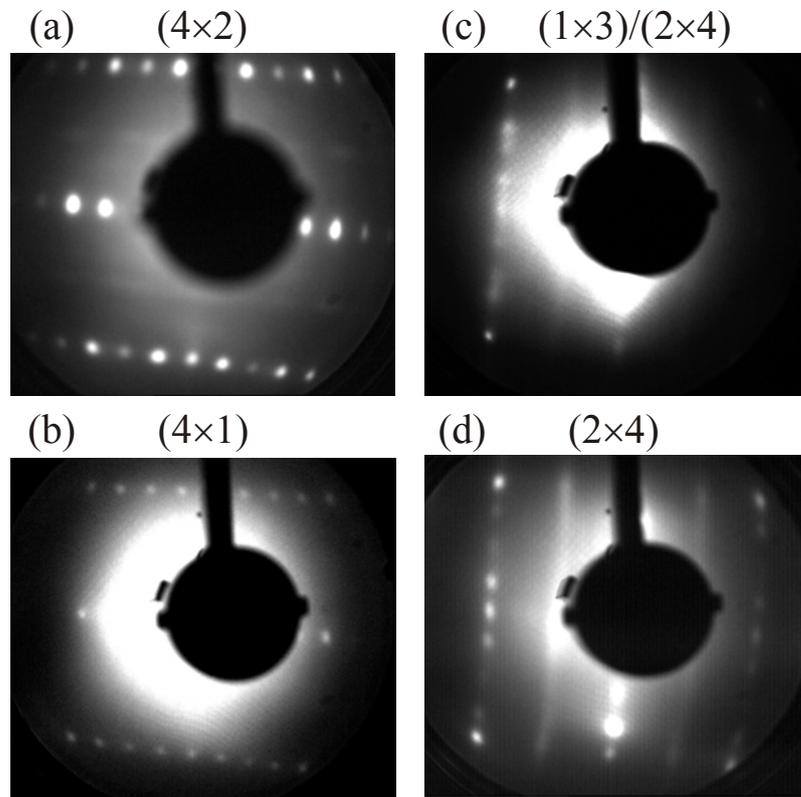


Рис.4.1. Картины ДМЭ Ga-обогащённой поверхности GaAs(001)- $(4 \times 2)$  (a), после адсорбции 0.6 ML сурьмы (b) и прогрева поверхности с  $\theta_{Sb} \approx 2$  ML при  $T = 430^\circ\text{C}$  (c) и  $550^\circ\text{C}$  (d).

#### 4.1.2 Эволюция электронных свойств поверхности GaAs(001) при адсорбции и десорбции сурьмы

В отличие от атомной структуры, изгиб зон и фото-ЭДС при адсорбции сурьмы на As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностях GaAs(001) ведут себя по-разному [23,25,28]. На рис.4.2а треугольниками и кружками показана зависимость изгиба зон при адсорбции Sb на As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностях GaAs(001), соответственно. На As-обогащённой поверхности при увеличении покрытия сурьмы  $\theta_{Sb}$  наблюдается монотонный рост изгиба зон  $\varphi_S$  обусловленный, по-видимому, увеличением концентрации донорных поверхностных состояний, порождённых слоем сурьмы. На Ga-обогащённой поверхности зависимость  $\varphi_S(\theta_{Sb})$  немонотонна: острый максимум  $\varphi_S$  при малых  $\theta_{Sb} \sim 0.1$  ML сменяется широким минимумом в области  $\theta_{Sb} \sim 0.2-0.4$  ML и затем монотонным ростом при  $\theta_{Sb} > 0.4$  ML. Для обеих поверхностей изгиб зон насыщается при  $\theta_{Sb} \geq 1$  ML.

На рис.4.2b представлена зависимость фото-ЭДС от величины цезиевого покрытия при адсорбции на As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностях. Видно, что величина поверхностной фото-ЭДС, зависящая от процессов захвата и рекомбинации фотоэлектронов на поверхности, уменьшается в несколько раз в начальной фазе адсорбции сурьмы как на As-обогащённой, так и на Ga-обогащённой поверхностях, что, по-видимому, свидетельствует об уменьшении концентрации центров захвата электронов. Плавный рост фото-ЭДС наблюдается лишь при больших покрытиях, когда формируется аморфный слой сурьмы с высокой плотностью поверхностных состояний. Несмотря на качественное сходство зависимостей фото-ЭДС от  $\theta_{Sb}$ , при адсорбции сурьмы на As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностях имеются существенные количественные различия. Таким образом, спектр электронных состояний, возникающий при адсорбции сурьмы, зависит от состава и структуры исходной поверхности. Микроскопическая причина немонотонного поведения  $\varphi_S$  при

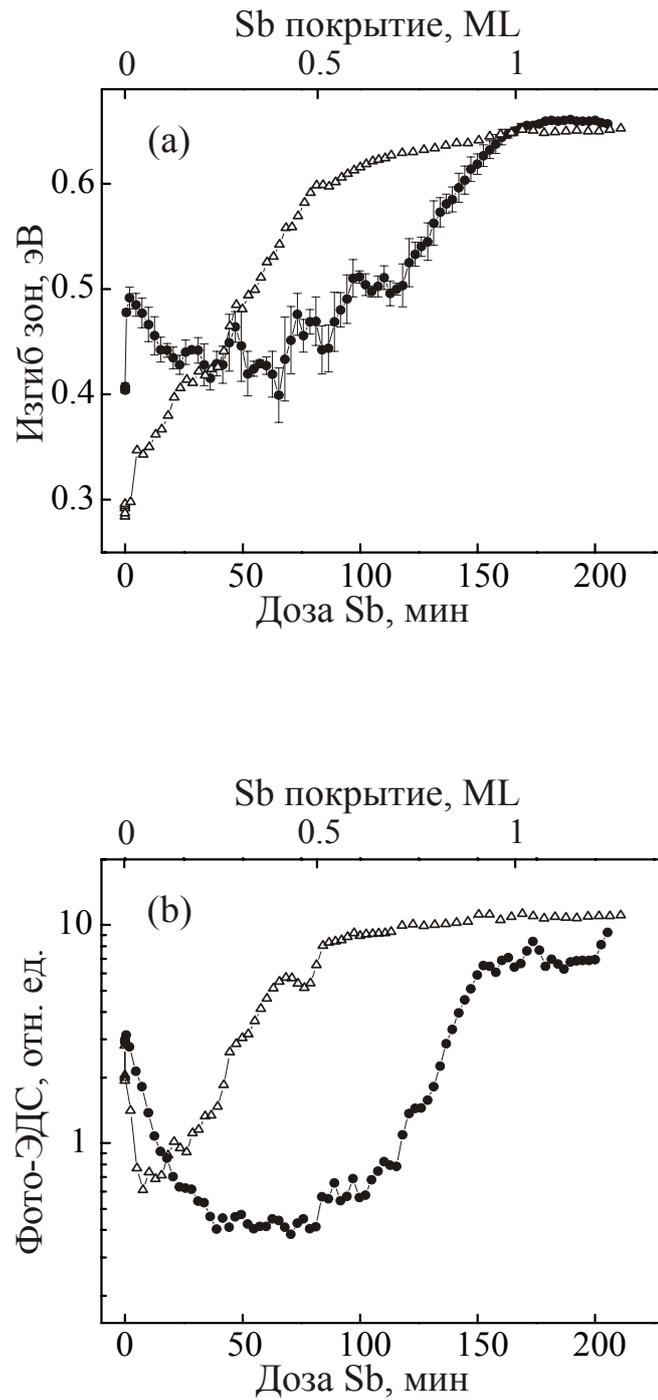


Рис. 4.2. Зависимость изгиба зон (а) и фото-ЭДС (б) при адсорбции Sb на As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностях GaAs(001), реугольники и кружки, соответственно.

малых  $\theta_{Sb}$  на Ga-обогащённой поверхности неясна. Значимых отличий в поведении картин ДМЭ, которые определяются дальним порядком, нам увидеть не удалось. По-видимому, наблюдаемые качественные различия в поведении изгиба зон при адсорбции Sb на As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхности обусловлены различиями в ближнем порядке, который определяет, главным образом, электронный спектр поверхности.

На рис.4.3 представлена зависимость величина изгиба зон (а) и фото-ЭДС (b) при термодесорбции сурьмы на поверхности изначально обогащённых мышьяком (треугольники) и галлием (кружки и квадратики). Видно, что эти зависимости в целом совпадают. Это совпадение является, по-видимому, следствием формирования Sb-стабилизированной поверхности, атомная структура и электронные свойства которой не зависят от структуры и состава исходной поверхности. Отметим, что при температурах прогрева  $T < 200^\circ\text{C}$  изгиб зон и фото-ЭДС остаются почти постоянными и уменьшаются при дальнейшем повышении температуры прогрева, когда начинает проявляться дальний порядок на поверхности. Прогрев при  $T \approx 460^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению изгиба зон вдвое и фото-ЭДС в 20-30 раз. Малые значения изгиба зон и фото-ЭДС при термодесорбции сурьмы свидетельствуют о пассивации электронных состояний на Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001). Данное наблюдение согласуется с результатами работы [83], где отмечалась малая концентрация изломов ступеней (что соответствует меньшей концентрации дефект-индуцированных ПС) на Sb-стабилизированной поверхности по сравнению с As-обогащённой поверхностью. Дальнейший рост изгиба зон и фото-ЭДС при повышении температуры  $T > 500^\circ\text{C}$  связан, по-видимому, с генерацией термодфектов на поверхности GaAs(001).

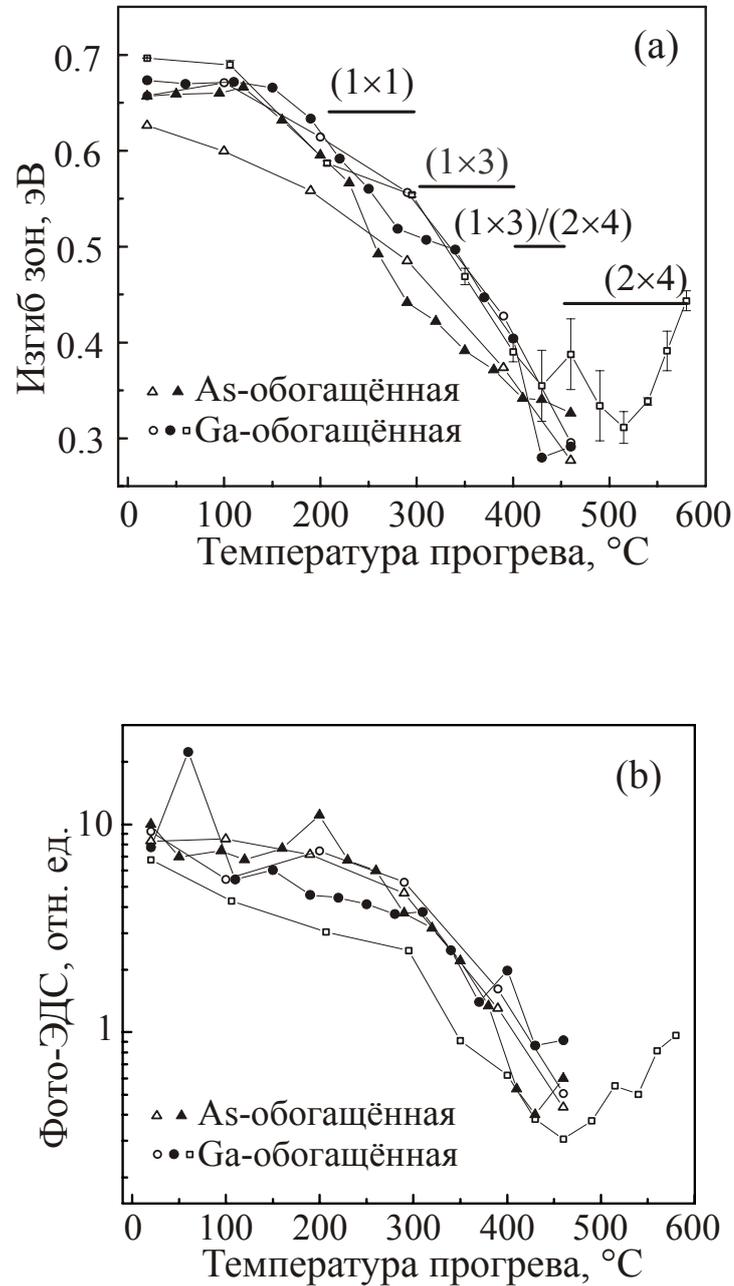


Рис. 4.3. Зависимости изгиба зон (а) и фото-ЭДС (б) от температуры прогрева при термодесорбции сурьмы на поверхностях GaAs(001), изначально обогащённых мышьяком и галлием.

## **§4.2 Атомная структура и электронные свойства поверхности Cs/Sb/GaAs(001)**

Термическая устойчивость Sb-стабилизированной поверхности позволяет предположить, что эта поверхность будет более устойчива к адсорбции цезия, чем As-обогащённая. Устойчивость атомной структуры и поведение изгиба зон при адсорбции цезия на Sb-стабилизированной поверхности ранее не исследовалось. Такое исследование представляет интерес для выяснения природы наблюдавшихся в главе III качественных отличий дозовых зависимостей изгиба зон  $\varphi_S(\theta_{Cs})$  на As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностях, поскольку Sb-стабилизированная поверхность GaAs(001)-(2×4) является анион-терминированной, как и As-обогащённая поверхность, и в то же время термически устойчива, подобно Ga-обогащённой поверхности GaAs(001)-(4×2). В данном параграфе представлены результаты по совместному изучению атомной структуры и электронных свойств при адсорбции и термодесорбции цезия на Sb-стабилизированной поверхности. Эти результаты сопоставлены с полученными ранее на As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностях.

### **4.2.1 Эволюция атомной структуры Sb/GaAs(001) при адсорбции и десорбции цезия**

Эволюция атомной структуры при адсорбции и термодесорбции цезия проиллюстрирована на рис.4.4 [25,26,28,29]. На рис.4.4 показаны картины ДМЭ, полученные на Sb-стабилизированной поверхности (а), после адсорбции 0.5 ML цезия (b) и последующих прогревов поверхности с  $\theta_{Cs} \sim 1$  ML при температурах 310°C (c) и 550°C (d). Видно, что адсорбция 0.5 ML цезия приводит к разупорядочению поверхности; в картине ДМЭ остаётся только

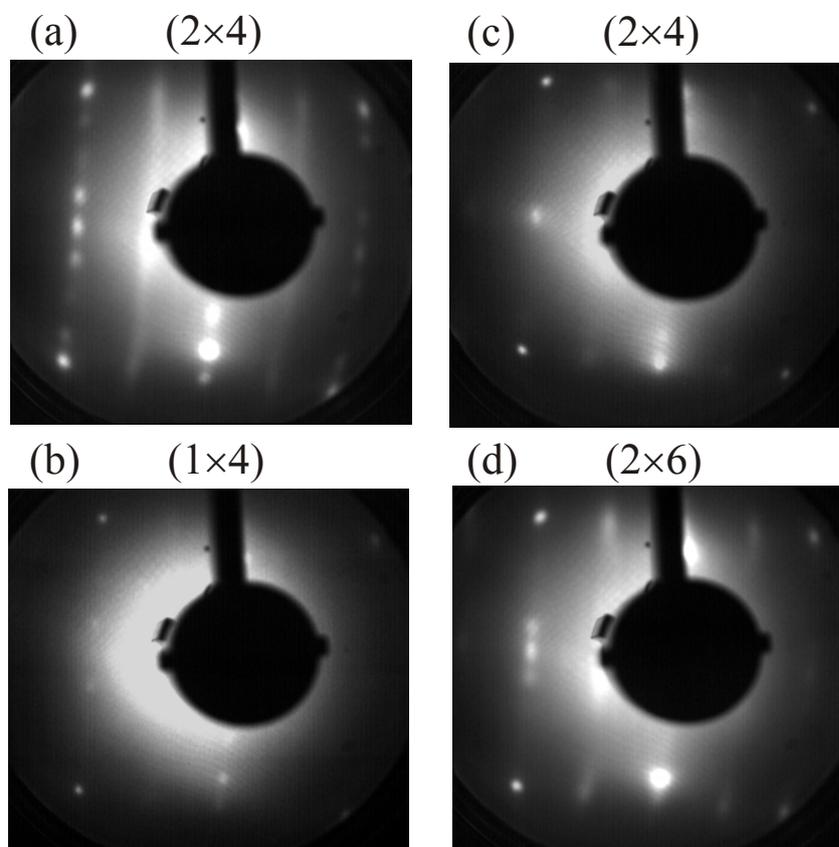


Рис.4.4. Эволюция атомной структуры Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001) при адсорбции и термодесорбции цезия: (a) картина ДМЭ исходной Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001)-(2x4); (b) после адсорбции 0.5 ML цезия; (c) после прогрева поверхности с  $\theta_{Cs} \sim 1$  ML при 310°C; (d) после прогрева при 550°C.

слабозаметная структура ( $1 \times 4$ ). При  $\theta_{Cs} \approx 0.7 \text{ ML}$  дробные рефлексы  $\times 4$  полностью исчезают.

Прогрев разупорядоченной поверхности Cs/Sb/GaAs(001) при температуре  $T \sim 310^\circ\text{C}$  приводит к появлению слабой картины ( $2 \times 4$ ) (рис.4.4с), которая улучшается с ростом температуры последующих прогревов. При повышении температуры прогрева до  $T \sim 490^\circ\text{C}$  появляется новая сверхструктура ( $2 \times 6$ ), которая сохраняется вплоть до  $T \sim 550^\circ\text{C}$  (рис.4.4d), когда на поверхности остаётся около 0.2 ML сурьмы. Такое поведение качественно отличается от Cs-индуцированных изменений As-обогащённой поверхности ( $2 \times 4$ ), на которой после адсорбции цезия и прогрева при относительно низкой температуре  $T \sim 480^\circ\text{C}$  наблюдался переход к Ga-обогащённой поверхности с реконструкцией ( $4 \times 2$ ) [9,14].

Для количественного сравнения устойчивости атомной структуры Sb-стабилизированной поверхности к адсорбции цезия с устойчивостью As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностей, был проведен анализ интенсивности дробных рефлексов  $\times 4$ . На рис.4.5 квадратиками показана зависимость  $I_{frac}(\theta_{Cs})$  на Sb-стабилизированной поверхности, кружками и треугольниками – на As-обогащённой и Ga-обогащённой поверхностях, соответственно (см. также §3.1). Видно, что на обеих анион-обогащённых поверхностях интенсивности дробных рефлексов монотонно затухают при увеличении цезиевого покрытия, хотя на Sb-стабилизированной поверхности это затухание более медленное, чем на As-обогащённой поверхности, что соответствует более упорядоченной адсорбции цезия. В работах [9,66] быстрое разупорядочение As-обогащённой поверхности GaAs(001)-( $2 \times 4$ ) при адсорбции цезия и низкотемпературный Cs-индуцированный переход к Ga-обогащённой поверхности ( $4 \times 2$ ) объяснялись уменьшением энергии связи атомов мышьяка за счёт передачи заряда при адсорбции электроположительных атомов цезия. Сурьма обладает меньшей электроотрицательностью (2.05 по шкале Полинга), чем мышьяк (2.18), поэтому на Sb-стабилизированной поверхности передача

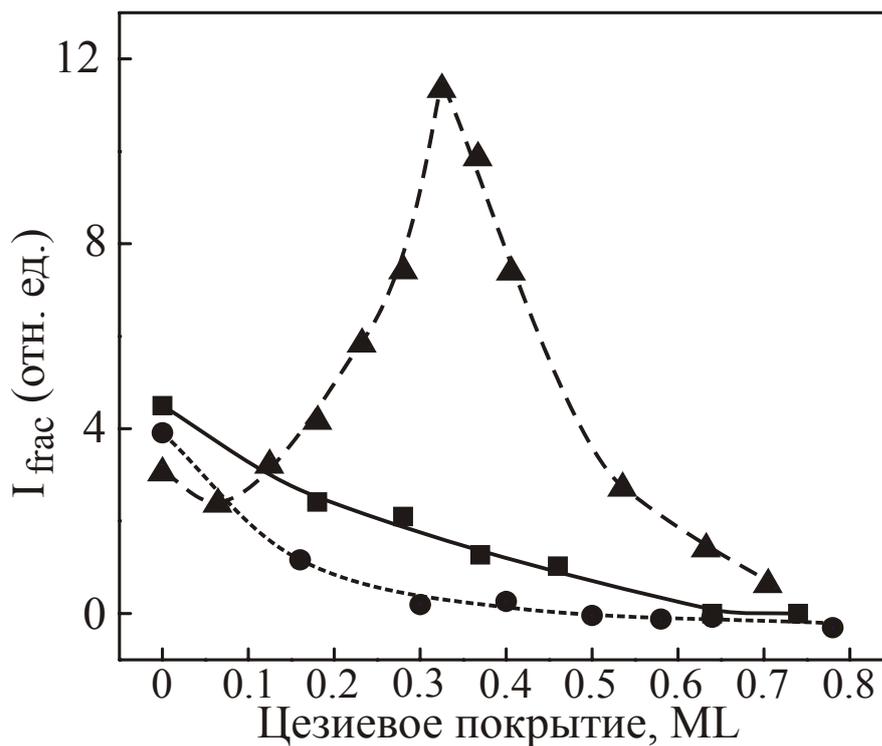


Рис. 4.5. Интенсивность дробных рефлексов картин дифракции медленных электронов Sb-стабилизированной реконструкции ( $2 \times 4$ ) (квадратики). Для сравнения представлены зависимости интенсивности дробных рефлексов As- и Ga-обогащённых поверхностях с реконструкциями ( $2 \times 4$ ) и ( $4 \times 2$ ), кружки и треугольники, соответственно.

заряда должна проявляться слабее. Этим можно объяснить большую устойчивость Sb-стабилизированной поверхности к адсорбции цезия. Таким образом, атомная структура Sb-стабилизированной поверхности оказывается более устойчивой к адсорбции Cs чем As-обогащённая, но менее устойчивой чем Ga-обогащённая поверхность GaAs(001).

#### 4.2.2 Электронные свойства поверхности Cs/Sb/GaAs(001)

Для изучения электронных состояний, индуцированных цезием на Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001) с реконструкцией (2×4), на этой поверхности измерена зависимость изгиба зон при нанесении Cs (рис.4.6, кривая 1) [23,25,26,28,29]. При малых цезиевых покрытиях наблюдается быстрый рост изгиба зон, обусловленный зарядкой поверхностных состояний. Изгиб зон достигает максимума при покрытии 0.05 ML цезия, проходит через широкий минимум при  $\theta_{Cs} \sim 0.3$  ML, плавно увеличивается при  $\theta_{Cs} > 0.3$  ML и насыщается при  $\theta_{Cs} > 0.5$  ML.

После нанесения цезия образец прогревался при последовательно увеличивающихся температурах, и после каждого прогрева вновь проводилось измерение дозовой зависимости изгиба зон (кривые 2-4 на рис.4.6а). Видно, что при повторном нанесении цезия после прогрева при  $T = 460^\circ\text{C}$  максимум сдвигается в сторону больших покрытий, а минимум не проявляется (кривая 2). Форма дозовой зависимости изгиба зон изменяется с ростом температуры до  $T = 500^\circ\text{C}$  (кривая 3), а при более высоких температурах прогрева, в диапазоне температур  $T = 500-580^\circ\text{C}$  измеренные зависимости совпадают в пределах точности эксперимента (кривые 3 и 4).

Для сравнения на рис.4.6б показаны результаты аналогичного эксперимента на As-обогащённой поверхности GaAs(001)-(2×4). Сравнение кривых 5 и 1, а также 6 и 2 показывает, что при адсорбции цезия на этой

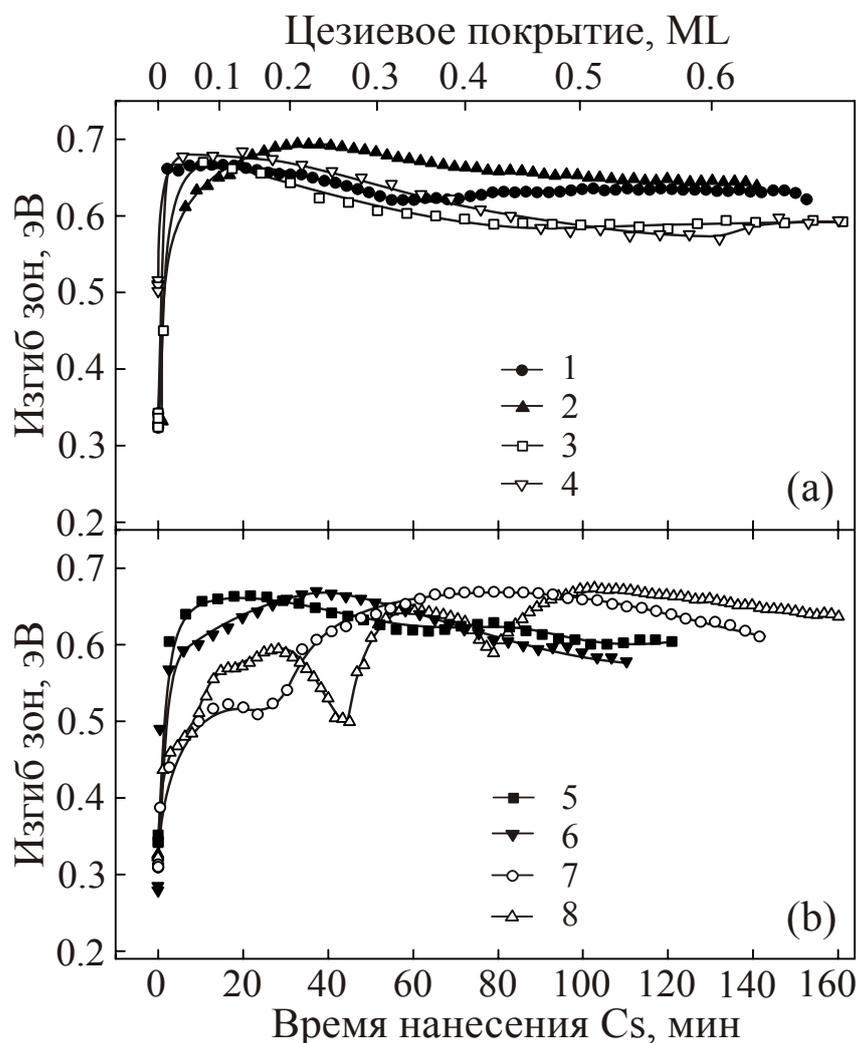


Рис. 4.6. (а) Эволюция изгиба зон при нанесении цезия на Sb-стабилизированную поверхность (1) и на поверхности, полученные прогревом цезированного образца при температурах 460°C (2), 500°C (3) и 580°C (4). (б) Эволюция изгиба зон при нанесении цезия на As-обогащённую поверхность (5) и на поверхности, полученные прогревом цезированного образца при температурах 450°C (6), 540°C (7) и 580°C (8). Верхняя шкала цезиевого покрытия соответствует нанесению Cs на чистые Sb-стабилизированную и As-обогащённую поверхности.

поверхности (кривая 5) и при повторном нанесении Cs после прогрева при  $T = 450^\circ\text{C}$  (кривая 6), форма дозовых зависимостей изгиба зон близка к полученной на Sb-стабилизированной поверхности в аналогичных условиях. По-видимому, такая зависимость  $\varphi_s(\theta_{\text{Cs}})$  характерна для адсорбции цезия на анион-обогащённых поверхностях GaAs. Однако, как видно из рис.4.6b, с увеличением температуры прогрева, что соответствует переходу к Ga-обогащённой поверхности, форма дозовых зависимостей изгиба зон качественно изменяется: появляется дополнительная особенность в виде ступеньки ( $T = 540^\circ\text{C}$ , кривая 7), а после прогрева при  $T = 580^\circ\text{C}$  формируется "тонкая структура" в виде нескольких максимумов и минимумов (кривая 8). Такое поведение качественно отличается от наблюдавшегося для Sb-стабилизированной поверхности, где форма дозовой зависимости изгиба зон стабилизируется при  $T \geq 500^\circ\text{C}$ . Таким образом, сурьма стабилизирует не только атомную структуру, но и электронные свойства границ раздела Cs/Sb/GaAs(001).

Из рис.4.6 видно, что основные особенности дозовых зависимостей изгиба зон, характерные для поверхностей GaAs(001) с различным составом и атомной структурой, наблюдаются в области покрытий  $\theta_{\text{Cs}} < 0.5 \text{ ML}$ , а при больших покрытиях  $\theta_{\text{Cs}} \geq 0.5 \text{ ML}$ , когда происходит конденсация отдельных адатомов цезия в двумерные металлические кластеры, эти зависимости становятся более универсальными. Ранее было показано [8,65,66], что конденсация адатомов цезия приводит к формированию универсального металлического спектра коллективных возбуждений (локальных плазмонов) на поверхностях GaAs с различными кристаллографическими ориентациями и атомными реконструкциями. Результаты представленные на рис.4.6 свидетельствуют о том, что в конденсированной фазе спектр одночастичных электронных состояний, определяющих изгиб зон, также слабо зависит от состава и атомной структуры исходной поверхности GaAs(001).

### **§4.3 Фотозмиссионные характеристики поверхности *GaAs(001):Sb(Cs,O)***

При использовании полупроводниковых ОЭС-фотокатодов в источниках ультра-холодных и спин-поляризованных электронов актуальна задача защиты поверхности активного слоя фотокатода от загрязнения и окисления на воздухе. Обычно для защиты поверхности GaAs используют слои мышьяка [10,79]. Еще лучшую защиту может обеспечить другой элемент пятой группы – сурьма, которая является менее летучей, чем мышьяк. Однако после прогрева на поверхности остаётся небольшое (субмонослойное) количество сурьмы и формируется термически устойчивая Sb-стабилизированная поверхность с реконструкцией (2×4) [11,84]. Вопрос о влиянии остаточной сурьмы на фотозмиссионные характеристики ОЭС-фотокатодов ранее не изучался.

В данном параграфе приведены результаты сравнительного исследования фотозмиссионных характеристик ОЭС-фотокатодов с сурьмой GaAs:Sb(Cs,O), полученных активированием Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001)-(2×4), и фотокатодов без сурьмы GaAs(Cs,O), полученных активированием Ga-обогащённой поверхности GaAs(001)-(4×2) [24]. Для достижения высокого квантового выхода использовалось "двухстадийное" активирование, состоящее в нанесении цезия и кислорода на исходную поверхность, промежуточного прогрева при относительно низкой температуре  $T_{int}$ , приводящего к удалению части активирующего покрытия, и повторного цезий-кислородного активирования, в результате которого достигается приблизительно в полтора раза более высокий квантовый выход фотозмиссии по сравнению с первым активированием [12]. Перед следующим циклом двухстадийного активирования, для удаления (Cs,O) покрытия проводилась термическая очистка поверхности при более высокой температуре  $T_{cl}$ . Измерение квантового выхода производилось на длине волны 650 нм в геометрии "на отражение".

В данной работе были экспериментально определены температуры промежуточного прогрева  $T_{int}$  и термической очистки  $T_{cl}$ , при которых

достигаются высокие значения квантового выхода ( $\approx 30\%$  в геометрии на отражение на длине волны 650 нм, что соответствует вероятности выхода электронов в вакуум  $P \approx 0.5$ ). На рис.4.7 приведены кривые активирования, то есть зависимости величины квантового выхода от времени нанесения цезия и кислорода, на Sb-стабилизированную поверхность для различных температур промежуточного прогрева  $T_{int}$  при постоянной температуре очистки  $T_{cl} = 570^\circ\text{C}$ . Из рис.4.7 видно, что все кривые активирования имеют близкую форму и отличаются только количественно. С ростом температуры  $T_{int}$  наблюдается монотонный сдвиг порога появления фотоэмиссии в сторону больших времен нанесения цезия. При этом максимальное значение квантового выхода  $Y$  как функции  $T_{int}$  ведет себя немонотонно (вставка на рис. 4.7). При оптимальной температуре промежуточного прогрева  $T_{int} = 500^\circ\text{C}$  был достигнут квантовый выход  $Y = 29 \pm 1\%$ ; отклонение температуры прогрева на  $\pm 10^\circ\text{C}$  приводило к уменьшению квантового выхода до  $Y = 27 \pm 1\%$ .

Температура очистки  $T_{cl}$  также существенно влияет на достигаемые значения квантового выхода фотокатода. Чтобы избежать генерации большого числа термодфектов и разложения поверхности, использовались значения температур очистки, не превышающие  $580^\circ\text{C}$ . На рис.4.8 показаны кривые (Cs,O)-активирования Sb-стабилизированной поверхности, полученные при различных температурах очистки  $T_{cl}$  и фиксированной температуре промежуточного прогрева  $T_{int} = 500^\circ\text{C}$ . Наибольшие значения квантового выхода  $Y = 30$  и  $31\%$  достигаются при  $T_{cl} = 570^\circ\text{C}$  и  $580^\circ\text{C}$ , соответственно. При уменьшении температуры очистки на  $10\text{-}20^\circ\text{C}$  достигаемые значения квантового выхода уменьшаются более чем в два раза, при этом наблюдается затянутый по времени первый кислородный пик (следует непосредственно за первым цезиевым пиком).

Интересно отметить, что, как видно из рис.4.7 и 4.8, максимальным значениям квантового выхода GaAs:Sb(Cs,O) фотокатода в конце активирования соответствуют минимальные значения тока фотоэмиссии в

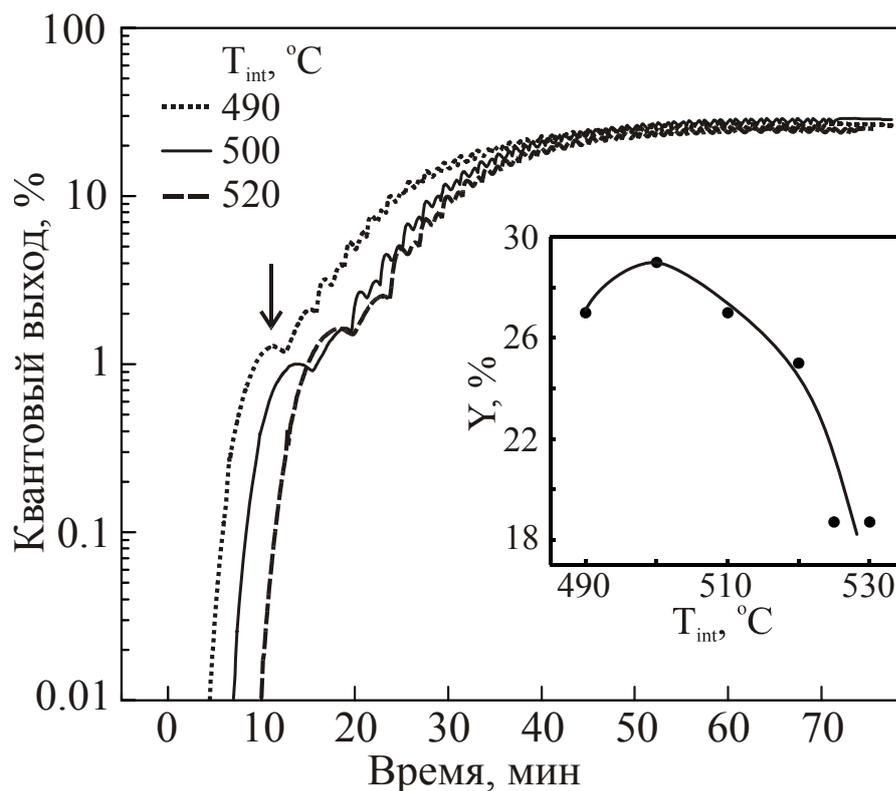


Рис. 4.7. Зависимость величины квантового выхода от времени нанесения цезия и кислорода на Sb-стабилизированную поверхность (кривые активирования), полученные при различных температурах промежуточного прогрева  $T_{int}$ . Стрелкой показано положение первого цезиевого максимума на кривой активирования, соответствующей  $T_{int} = 490^\circ\text{C}$ . На вставке показан квантовый выход GaAs:Sb(Cs,O)-фотокатода как функция  $T_{int}$  (линия приведена для удобства восприятия). Температура очистки  $T_{cl} = 570^\circ\text{C}$ .

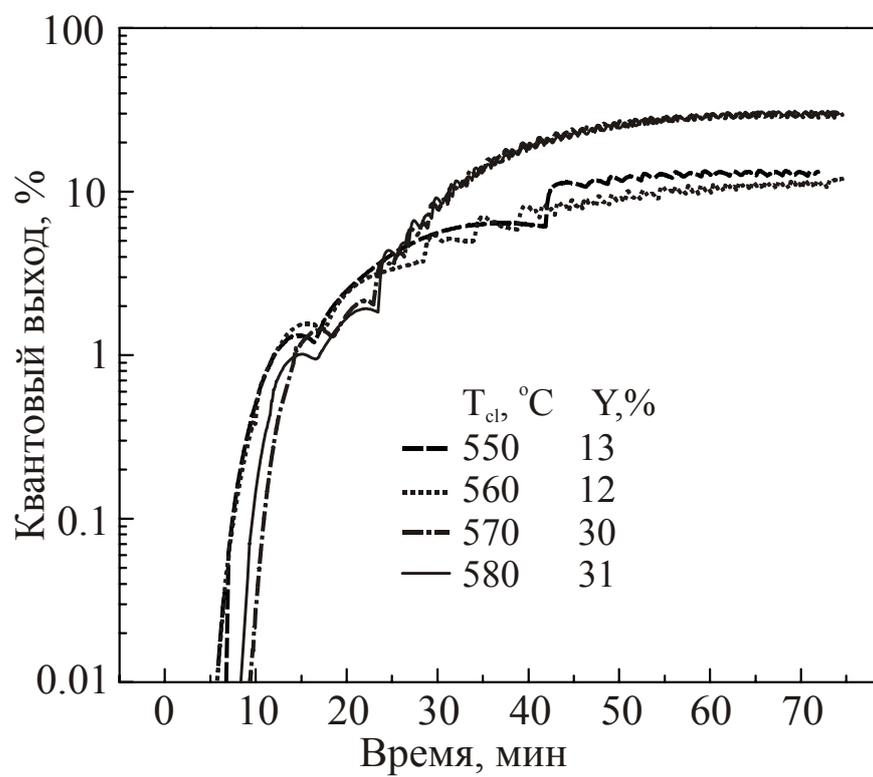


Рис. 4.8. Кривые активирования Sb-стабилизированной поверхности, полученной при различных температурах очистки  $T_{cl}$ .

первом цезиевом пике (для иллюстрации, на рис.4.7 положение первого цезиевого пика обозначено стрелкой для кривой активирования, полученной после промежуточного прогрева при  $T_{\text{int}} = 490^{\circ}\text{C}$ ). Другими словами, в изученном диапазоне параметров активирования, чем больше амплитуда первого цезиевого пика, тем меньше конечное значение квантового выхода ОЭС-фотокатода. Такая же закономерность имеет место и для GaAs(Cs,O)-фотокатодов без сурьмы.

Таким образом, была определена оптимальная температура промежуточного прогрева  $T_{\text{int}}=500\pm 10^{\circ}\text{C}$ , при которой достигается наибольшие значения квантового выхода GaAs:Sb(Cs,O)-фотокатода. Аналогичные эксперименты были проведены при активировании ОЭС-фотокатодов GaAs(Cs,O) без сурьмы. Оказалось, что при температуре очистки  $T_{\text{cl}}= 580\pm 10^{\circ}\text{C}$  оптимальное значение температуры промежуточного прогрева составляет  $T_{\text{int}}= 490\pm 10^{\circ}\text{C}$ .

При оптимальных температурах приготовления поверхностей GaAs(001) активирование фотокатодов с сурьмой и без сурьмы даёт близкие значения квантового выхода. На рис.4.9 сплошной линией показаны кривые активирования для Sb-стабилизированной поверхности и штриховой линией – для Ga-обогащённой поверхности. Видно, что эти зависимости в целом совпадают и отличаются только в деталях. Значения квантового выхода для обоих типов фотокатодов совпадают с точностью до ошибки эксперимента и составляют  $Y = 31\pm 1\%$ .

С целью проверки возможности воспроизводимого получения высоких значений квантового выхода ОЭС-фотокатодов при многократных циклах активирования и термической очистки поверхности был проведен эксперимент по активированию Ga-обогащённой поверхности (7 циклов, рис.4.10, треугольники), затем Sb-стабилизированной поверхности того же образца (6

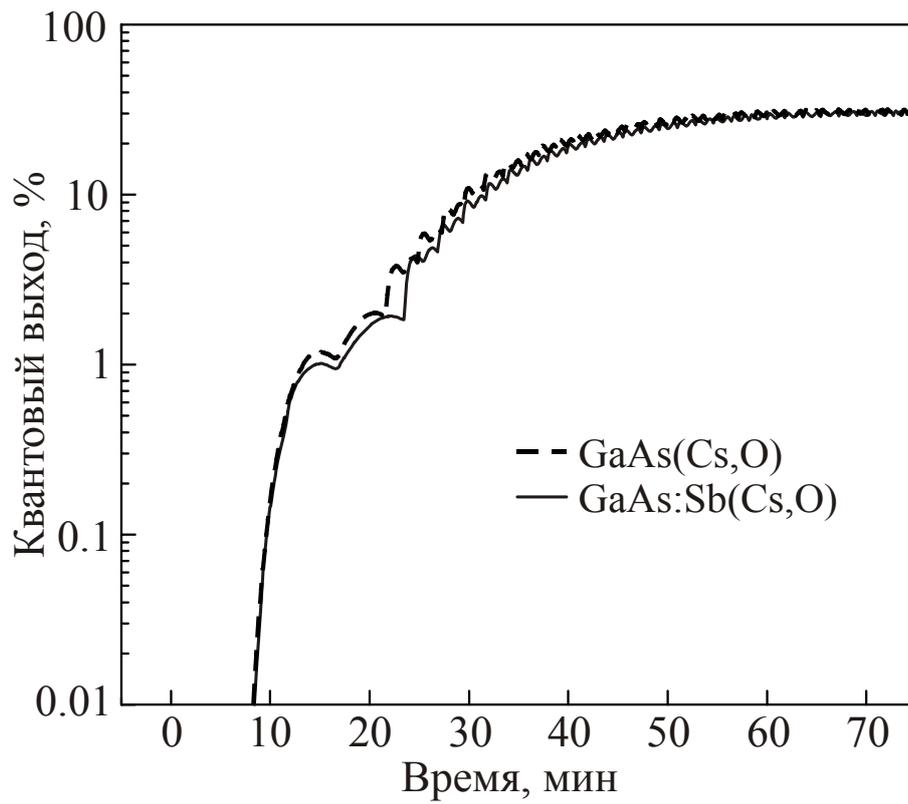


Рис. 4.9. Кривые активирования Ga-обогащённой (штриховая линия) и Sb-стабилизированной (сплошная линия) поверхностей GaAs(001).

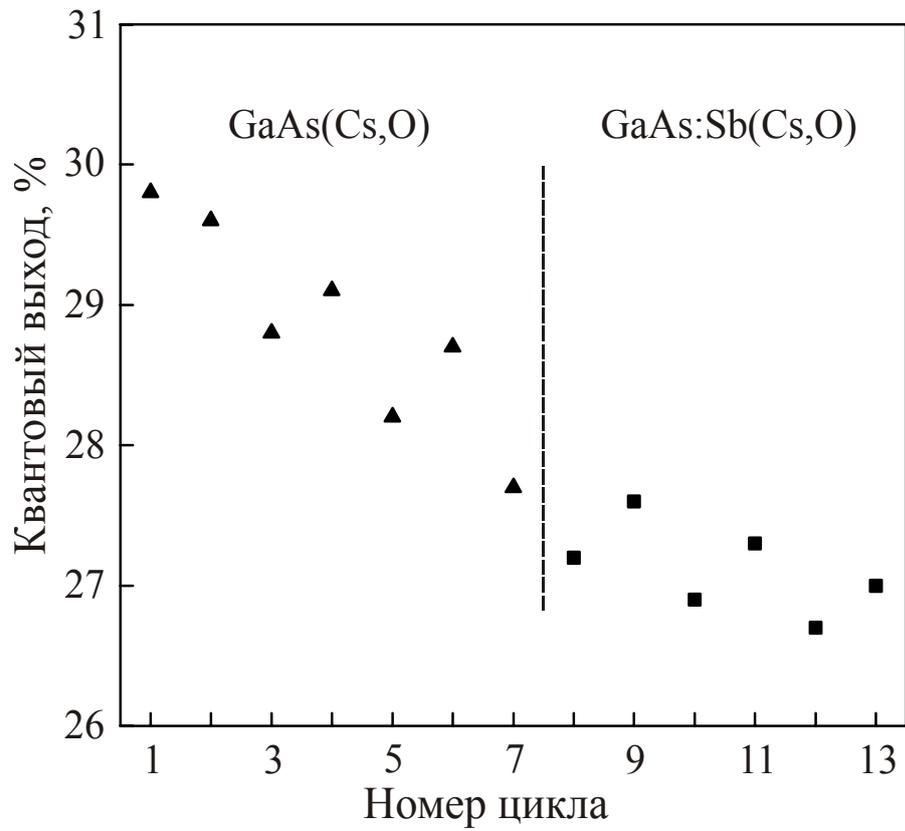


Рис. 4.10. Зависимость квантового выхода от номера цикла активирования при многократных последовательных активированиях Ga-обогащённой поверхности (треугольники) и Sb-стабилизированной поверхности (квадратики).

циклов, рис.4.10, квадраты). Эти эксперименты проводились при фиксированных температурах промежуточного прогрева  $T_{\text{int}} = 490^\circ\text{C}$  и очистки поверхности  $T_{\text{cl}} = 580^\circ\text{C}$ .

Из рисунка видно, что при многократных циклах активирования наблюдается уменьшение значений квантового выхода на  $\approx 2\%$  за 7 циклов для фотокатодов без сурьмы и на  $\approx 1\%$  за 6 циклов для фотокатодов с сурьмой. Отметим, что в этом эксперименте для фотокатода с сурьмой получилось несколько меньшее (на  $\approx 2\%$ ) среднее значение квантового выхода по сравнению с фотокатодом без сурьмы, по-видимому, потому что была выбрана промежуточная температура  $T_{\text{int}} = 490^\circ\text{C}$ , оптимальная для фотокатодов без сурьмы.

В заключение, значения квантового выхода, полученные в геометрии "на отражение" для GaAs ОЭС-фотокатодов с сурьмой и без сурьмы, оказались близкими и лежат в диапазоне 27-31%. При многократных циклах активирования квантовый выход фотокатодов GaAs:Sb(Cs,O) и GaAs(Cs,O) уменьшается незначительно (не более чем на 2% за 7 циклов). Таким образом, использование защитных слоёв сурьмы не приводит к уменьшению квантового выхода GaAs ОЭС-фотокатодов и позволяет многократно использовать фотокатод путём термической очистки и реактивирования.

## **Заключение к главе IV**

Основные результаты этой главы заключаются в следующем:

1. Обнаружено различное поведение изгиба зон и фото-ЭДС при нанесении сурьмы на As- и Ga-обогащённые поверхности GaAs(001), причём на Ga-обогащённой поверхности наблюдалась немонотонная зависимость изгиба зон от дозы Sb. Сходство в поведении дифракционных картин говорит о том, что различие в поведении изгиба зон обусловлено, по-видимому, различиями в ближнем порядке на поверхностях Sb/GaAs(001) с различным исходным составом и атомной структурой.

2. При термодесорбции сурьмы наблюдалось уменьшение изгиба зон (вдвое) и фото-ЭДС (в 20-30 раз), свидетельствующее о пассивации электронных состояний на Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001)-(2×4).

3. Обнаружена конверсия Ga-обогащённой поверхности GaAs(001) с реконструкцией (4×2) в Sb-обогащённую с реконструкцией (2×4) под действием сурьмы и последующего прогрева в вакууме.

4. В экспериментах по адсорбции и термодесорбции цезия на поверхностях GaAs(001) с различными атомными реконструкциями и составом (обогащённых галлием, мышьяком и сурьмой) установлена корреляция в поведении атомной структуры и поверхностных электронных состояний. Адсорбция Cs на As- и Sb-обогащённых поверхностях приводит как к сходному разупорядочению атомной структуры, так и к близким дозовым зависимостям изгиба зон. При десорбции цезия и последующих адсорбционно-десорбционных циклах обнаружено стабилизирующее влияние сурьмы на атомную структуру и электронные состояния поверхности Cs/Sb/GaAs(001).

5. Проведено экспериментальное сравнение фотоэмиссионных свойств фотокатодов с сурьмой GaAs:Sb(Cs,O) и без сурьмы GaAs(Cs,O). Определены оптимальные температуры промежуточных прогревов при двухстадийном активировании. Значения квантового выхода, полученные в геометрии "на отражение" для ОЭС-фотокатодов с сурьмой и без сурьмы, оказались близкими и лежат в диапазоне 27-31%. Показана возможность многократного использования фотокатодов путём термической очистки и реактивирования без значительного падения квантового выхода

## Заключение

В данной работе с помощью нового алгоритма измерения спектров фотоотражения была экспериментально изучена эволюция изгиба зон и фото-ЭДС при адсорбции и термодесорбции цезия и сурьмы на поверхностях GaAs(001) с различным составом и атомной структурой. Сопоставление результатов исследования электронных свойств с данными по составу и атомным реконструкциям позволило установить связь между структурой и электронными состояниями границ раздела Cs/GaAs(001) и Cs/Sb/GaAs(001). На поверхности Cs/GaAs(001) впервые наблюдалось немонотонное поведение изгиба зон как функции цезиевого покрытия в виде нескольких максимумов и минимумов, свидетельствующее о формировании квазидискретного спектра поверхностных состояний. Показано, что система Cs/GaAs, полученная при комнатной температуре, является метастабильной. Проведено сравнение фотоэмиссионных свойств ОЭС-фотокатодов с сурьмой и без сурьмы.

### **Основные результаты и выводы работы заключаются в следующем:**

1. Предложен и реализован новый алгоритм измерения и обработки спектров систем с параметрами, меняющимися во времени, основанный на интерполяции массива экспериментальных данных. Этот алгоритм использован для прецизионного измерения эволюции изгиба зон и фотоэдс при адсорбции цезия и сурьмы на GaAs(001) по спектрам фотоотражения.

2. На поверхности Cs/GaAs(001) впервые наблюдалось немонотонная зависимость изгиба зон от величины цезиевого покрытия в виде нескольких максимумов и минимумов. Такое поведение свидетельствует о формировании сложного квазидискретного спектра адатом-индуцированных поверхностных состояний.

3. Обнаружен гистерезис зависимости изгиба зон от величины Cs покрытия при адсорбции и последующей термодесорбции цезия. Гистерезис

указывает на метастабильность системы Cs/GaAs(001), приготовленной при комнатной температуре.

4. Установлено, что при адсорбции субмонослойных покрытий сурьмы на As-обогащённой поверхности изгиб зон монотонно возрастает, в то время как на Ga-обогащённой поверхности наблюдается немонотонная дозовая зависимость изгиба зон с максимумом при  $\theta_{\text{Sb}} \sim 0.1 \text{ ML}$ . Сходство в поведении дифракционных картин говорит о том, что различие в поведении изгиба зон обусловлено, по-видимому, различиями в ближнем порядке на границах Sb/GaAs(001) при нанесении Sb на As- и Ga-обогащённые поверхности. При термодесорбции сурьмы наблюдалось уменьшение изгиба зон (вдвое) и фото-ЭДС (в 20-30 раз), свидетельствующее о пассивации электронных состояний на Sb-стабилизированной поверхности GaAs(001).

5. В экспериментах по адсорбции и термодесорбции цезия на поверхностях GaAs(001) с различными атомными реконструкциями и составом (обогащённых галлием, мышьяком и сурьмой) установлена корреляция в поведении атомной структуры и поверхностных электронных состояний. Адсорбция Cs на As- и Sb-обогащённых поверхностях приводит как к сходному разупорядочению атомной структуры, так и к близким дозовым зависимостям изгиба зон. При десорбции цезия и последующих адсорбционно-десорбционных циклах обнаружено стабилизирующее влияние сурьмы на атомную структуру и электронные состояния поверхности Cs/Sb/GaAs(001).

6. Проведено экспериментальное сравнение фотоэмиссионных свойств фотокатодов с сурьмой GaAs:Sb(Cs,O) и без сурьмы GaAs(Cs,O). Определены оптимальные температуры промежуточных прогревов при двухстадийном активировании. Наибольшие квантовые выходы фотоэмиссии, полученные в геометрии "на отражение" для обоих типов фотокатодов, оказались близкими и лежат в диапазоне 27-31%.

Диссертационная работа была выполнена в лаборатории неравновесных явлений в полупроводниках ИФП СО РАН (зав. лаб., д.ф.-м.н. А.С. Терехов) при обучении на кафедре физики полупроводников физического факультета Новосибирского государственного университета и в аспирантуре ИФП СО РАН. Реализация нового алгоритма измерения спектров систем с меняющимися во времени параметрами, написание программного обеспечения для автоматизации измерений, проведение измерений, а также обработка экспериментальных данных выполнялись автором лично. Интерпретация полученных результатов, подготовка докладов и написание статей проводились совместно с соавторами опубликованных работ. Результаты работ [14,17] вошли в диссертацию в части исследования эволюции изгиба зон при адсорбции цезия на поверхностях GaAs(001) с различным составом и атомными реконструкциями. Измерение морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии проводилось в Центре коллективного пользования "Наноструктуры" (директор ЦКП член-корр. РАН А.В. Латышев).

Автор считает приятным долгом поблагодарить своего научного руководителя В.Л. Альперовича за предоставление интересной темы и чуткое руководство, а также заведующего лабораторией А.С. Терехова за поддержку этой работы и полезные обсуждения. Автор благодарен Н.С. Рудой за проведение химической обработки образцов GaAs; сотрудникам ЦКП "Наноструктуры" Е.Е. Родякиной и Д.В. Щеглову за измерение морфологии методом атомно-силовой микроскопии (§3.2); К.В. Торопецкому за помощь в измерении спектров рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии и картин дифракции медленных электронов (§4.1 и §4.2); Г.Э. Шайблеру и А.С. Ярошевичу за помощь в проведении численного моделирования эксперимента (§2.3) и постоянные консультации по техническим вопросам; всем сотрудникам лаборатории за повседневную помощь и поддержку, которая способствовала выполнению данной работы.

## Список литературы

- [1] W. Mönch, *Semiconductor surfaces and interfaces*. - Springer-Verlag, Berlin, 1993. - p.366.
- [2] F. Bechstedt, M. Scheffler, Alkali adsorption on GaAs(110): atomic structure, electronic states and surface dipoles, *Surf. Sci. Rep.*, 1993, v.18, p.145-198.
- [3] Белл Р.Л. Эмиттеры с отрицательным электронным сродством. — Москва: «Энергия», 1978. — 192 с.
- [4] W.E. Spicer, P.W. Chye, P.R. Skeath, C.Y. Su, I. Lindau, New and unified model of Schottky barrier and III-V insulator interface states formation. - *J. Vac. Sci. Technol.*, 1979, v.16, №5, p.1422-1432.
- [5] C. Laubschat, M. Prietsch, M. Domke, E. Weschke, E. Remmers, T. Mandel, E. Ortega, G. Kaindl, Switching of band bending at the nonreactive CsO<sub>x</sub>/GaAs(110) interface. - *Phys. Rev. Lett.*, 1989, v.62, №11, p.1306-1309.
- [6] V.L. Alperovich, A.G. Paulish, A.S. Terekhov, Unpinned behavior of electronic properties of p-GaAs(Cs,O) surface at room temperature. - *Surf. Sci.*, 1995, v.331-333, p.1250-1255.
- [7] J.E. Klepeis, W.A. Harrison, Coverage dependence of Schottky barrier formation. *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 1989, v.7, №4, p.964-970.
- [8] U. Penino, R. Compano, B. Salvarani, C. Mariani, Alkali metal/GaAs(110) interfaces: correlation effects and sub-gap electron loss spectra, *Sur. Sci.*, 1974, v.409, p.258-264.
- [9] О. Е. Терещенко, В. Л. Альперович, А. С. Терехов, Уменьшение энергии связи атомов мышьяка на поверхности GaAs(001)-(2×4)/c(2×8) под влиянием адсорбированного цезия. *Письма в ЖЭТФ*, 2004, том 79, вып. 3, с. 163-167.
- [10] V.L. Alperovich, O.E. Tereshchenko, N.S. Rudaya, D.V. Sheglov, A.V. Latyshev, A.S. Terekhov, Surface passivation and morphology of GaAs(100)

- treated in HCl-isopropyl alcohol solution. *Appl. Surf. Sci.* 2004, v. 235, pp. 249-259.
- [11] J.J. Zinck, E.J. Tarsa, B. Brar, J.S. Speck, Desorption behavior of antimony multilayer passivation on GaAs (001), *J. Appl. Phys.*, 1997, v.82, p.6067-6072.
- [12] B.J. Stocker, AES and LEED study of the activation of GaAs-Cs-O negative electron affinity surfaces. *Surf. Sci.*, 1975, v.47, №.2, p.501-513.
- [13] В.Л. Альперович, В.С. Воронин, А.Г. Журавлев, О.Е. Терещенко, Г.Э. Шайблер, А.С. Терехов. Цезий-индуцированные электронные состояния и плазмоны на поверхности полупроводников  $A^3B^5$ . Тезисы докладов VI Российской конференции по физике полупроводников. Санкт-Петербург, с. 143-144, 27-31 октября 2003.
- [14] O.E. Tereshchenko, V.L. Alperovich, A.G. Zhuravlev, A.S. Terekhov, D. Paget, Cesium-induced surface conversion: From As-rich to Ga-rich GaAs(001) at reduced temperatures, *Phys. Rev. B*, v. 71, 155315(7), 2005.
- [15] А.Г. Журавлев, В.Л. Альперович, Г.Э. Шайблер, А.С. Терехов. Адсорбционные состояния цезия на поверхности GaAs. Тезисы докладов VII Российской конференции по физике полупроводников, Москва, с.158, 18-23 сентября 2005.
- [16] А.Г. Журавлев, К.В. Торопецкий, О.Е. Терещенко, В.Л. Альперович, Г.Э. Шайблер, А.С. Терехов. Эволюция атомной структуры и электронных состояний на поверхности GaAs(001) при адсорбции и десорбции цезия. Материалы IX Российской конференции "Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V", Томск 3-5 октября 2006 г., с. 149-152.
- [17] V.V. Bakin, A.A. Pakhnevich, A.G. Zhuravlev, A.N. Shornikov, I.O. Akhundov, O.E. Tereshchenko, V.L. Alperovich, H.E. Scheibler and A.S. Terekhov. Semiconductor surfaces with negative electron affinity. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* Vol. 5, p.80-88, 2007.

- [18] В.Л. Альперович, А.Г. Журавлев, А.С. Терехов, Электронные свойства поверхности GaAs(001) с адсорбированными слоями сурьмы. Тезисы докладов VIII Российской конференции по физике полупроводников, Екатеринбург, с. 125, 2007.
- [19] А.Г. Журавлев, В.Л. Альперович, Г.Э. Шайблер, А.С. Ярошевич, Спектроскопия систем с параметрами, меняющимися во времени: фотоотражение полупроводников с адсорбатами. Тезисы докладов VIII Российской конференции по физике полупроводников, Екатеринбург, с. 419, 2007.
- [20] V. L. Alperovich, A. G. Zhuravlev, I. O. Akhundov, N. S. Rudaya, D. V. Sheglov, A. V. Latyshev, A. S. Terekhov, Electronic states induced by cesium on atomically rough and flat GaAs(001) surface, 15th Int. Symp. Nanostructure: Physics and Technology, Novosibirsk, p.166-167, 2007.
- [21] V. L. Alperovich, A. G. Zhuravlev, O. E. Tereshchenko, H. E. Scheibler, and A. S. Terekhov, New Insight In The Metal-Semiconductor Interface Formation: Generation And Removal Of Donor-Like Surface States On Cs/p-GaAs(001). Proc. 28th Intern. Conf. on Physics of Semiconductors, edited by W. Jantsch and F. Schaffler, p. 12-13, 2007.
- [22] А.Г. Журавлев, В.Л. Альперович, Генерация и удаление адатом-индуцированных электронных состояний на поверхности Cs/GaAs(001), Письма в ЖЭТФ, том 88, с.702-706, 2008.
- [23] A.G. Zhuravlev, V.L. Alperovich, Electronic states induced by antimony and cesium on atomically flat GaAs(001) surface, 16th Int. Symp. Nanostructure: Physics and Technology, Vladivostok, p.173-174, 2008.
- [24] А.Г. Журавлёв, В.Л. Альперович, К.В. Торопецкий, А.С. Терехов, Атомная структура, электронные свойства и эмиссионные характеристики фотокатодов на основе GaAs:Sb(Cs,O), Тезисы докладов конференции “Фотоника-2008”, Новосибирск, с. 95, 2008.

- [25] A.G. Zhuravlev, K.V. Toropetsky, V.L. Alperovich, Transformation of atomic structure and electronic properties at Sb/GaAs(001) and Cs/Sb/GaAs(001) interfaces, 17th Int. Symp. Nanostructure: Physics and Technology, Minsk, 2009.
- [26] А. Г. Журавлев, К. В. Торопецкий, О. Е. Терещенко, В. Л. Альперович, Атомные реконструкции и электронные свойства атомно-гладкой поверхности GaAs с адсорбатами, Тезисы докладов IX Российской конференции по физике полупроводников, Новосибирск, с. 44, 2009.
- [27] A. G. Zhuravlev, H. E. Scheibler, A. S. Jaroshevich, V. L. Alperovich, Spectroscopy of systems with time variable parameters: photoreflectance of GaAs(001) under cesium adsorption, J. Phys.: Condens. Matter 22, 185801(5pp), 2010.
- [28] А.Г. Журавлев, П.А. Половодов, К.В. Торопецкий, В.Л. Альперович, Атомные реконструкции и электронные состояния поверхности GaAs с адсорбированными слоями сурьмы и цезия, Тезисы докладов XIV симпозиума «Нанозифика и нанозлектроника», Нижний Новгород, с. 315-316, 2010.
- [29] А.Г. Журавлев, К.В. Торопецкий, П.А. Половодов, В.Л. Альперович, Атомные реконструкции и электронные состояния на поверхности GaAs(001) с адсорбированными слоями сурьмы и цезия, Письма в ЖЭТФ, т. 92, с. 351, 2010.
- [30] А.В. Ржанов. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М., Наука, 1971. – 480 с.
- [31] С. Дэвисон, Дж. Леви, Поверхностные (таммовские) состояния. — М.: Мир, 1973. — 232 с.
- [32] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977, - 679 с.
- [33] И.Е. Тамм, О возможности связанных состояний электронов на поверхности кристалла, Журн. exper. и теор. физики. 1933, т.3, с.34-43.

- [34] W. Shockley, On the Surface States Associated with a Periodic Potential, *Phys. Rev.*, 1939, v.59, №1. p. 319-326.
- [35] C.R. Crowell, W.G. Spitzer, L.E. Howarth, E.E. LaBate, Attenuation length measurements of hot electrons in metal films, *Phys. Rev.*, 1962, v. 127, p.2006.
- [36] J. Bardeen, Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact, *Phys. Rev.*, 1947, v. 71, p.717.
- [37] H. Hasegawa, H. Ohno, Unified disorder induced gap state model for insulator-semiconductor and metal-semiconductor interfaces, *J. Vac. Sci. Technol.B*, 1986, v.4(4), p.1130.
- [38] V. Heine, Theory of surface states. *Phys. Rev.*, 1965, v.138, N6. p.A1689-A1696
- [39] J. Tersoff, Schottky barrier heights and the continuum of gap states, *Phys. Rev. Lett.*, 1983, v. 52, p.465.
- [40] R.T. Tung, Chemical bonding and Fermi level pinning at metal-semiconductor interfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, v.84, p.6078.
- [41] R.T. Tung, Formation of an electric dipole at metal-semiconductor interfaces, *Phys. Rev. B*, 2001, v.64, p.205310.
- [42] W.E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, C.Y. Su, P. Chye, Unified mechanism for Schottky barrier formation and III-V oxide interface states. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, v.44, №6, p.420-423.
- [43] R.E. Viturro, C. Mailhiot, J.L. Shaw, L.J. Brillson, D. LaGraffe, G. Margaritondo, G.D. Pettit, J.M. Woodall, Interface states and Schottky barrier formation at metal/GaAs junctions. - *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1989, v.7, №3, p.855-860.
- [44] Б.В. Петухов, В.Л. Покровский, А.В. Чаплик, Состояния электронов, локализованных на поверхностных зарядах, *ФТТ*, 1967, т.9, с.70-74.
- [45] R. Schailey, A.K. Ray, An *ab initio* cluster study of chemisorption of atomic Cs on Ga-rich GaAs (100) (2x1), (2x2), and (4x2) surfaces, *J. Chem. Phys.*, 1999, v.111, p.8628.

- [46] C. Hogan, D. Paget, Y. Garreau, M. Sauvage, G. Onida, L. Reining, P. Chiaradia, and V. Corradini, Early stages of cesium adsorption on the As-rich  $c(2\times 8)$  reconstruction of GaAs(001): Adsorption sites and Cs-induced chemical bonds, *Phys. Rev. B*, 2003, v.68, p.205313.
- [47] С.Е. Кулькова, С.В. Еремеев, А.В. Постников, И.Р. Шеин, Адсорбция цезия на поверхности  $\beta 2$ -GaAs(001), *ЖЭТФ*, 2007, т.131, в.4, с.667.
- [48] M. Prietsch, C. Laubschat, M. Domke, G. Kaindl, Photoemission study of alkali and alkali-oxide films on semiconductors surfaces, *Phys. and Chem. of Alk. Met. Ads.*, 1989, 469-478.
- [49] D.J. Chadi, Energy-minimization approach to the atomic geometry of semiconductor surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v.41, № 15, p.1062.
- [50] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма, Введение в физику поверхности, М.: Наука, 2006, с.490.
- [51] J.R. Chelikowsky, M.L. Cohen, Self-consistent pseudopotential calculation for the relaxed (110) surface of GaAs. *Phys. Rev. B*, 1979, v.20, №10. p.4150-4159.
- [52] A. Kahn, Atomic geometries of zincblende compound semiconductor surfaces: similarities in surface rehybridizations, *Surf. Sci.*, 1986, v.168, №1-3, p.1-15.
- [53] J. Van Laar, I.I. Scheer, Influence of volume dope on Fermi level position at gallium arsenide surface, *Surf. Sci.*, 1967, v.8, №3, p.342-356.
- [54] T. Yamada, J. Fujii, T. Mizoguchi, STM, STS, and local work function study of Cs/GaAs(110). *Surf. Sci.*, 2001, vol.479, p. 33-42.
- [55] L. J. Whitman, Joseph A. Stroscio, R. A. Dragoset, and R. J. Celotta, Geometric and electronic properties of Cs structures on III-V (110) surfaces: From 1D and 2D insulators to 3D metals *Phys. Rev. Lett.*, 1991, v. 66, p.1338–1341.
- [56] N.J. DiNardo, T. Maeda Wong, T.W. Plummer, Semiconductor-to-metal transition in an ultrathin interface: Cs/GaAs(110). *Phys. Rev. Lett.*, 1990, v.65, №.17, p.2177-2180.

- [57] R. Cao, Miyano, T. Kendelewicz, I. Lindau, W. E. Spicer, Metallization and Fermi level movement at the Cs/GaAs(110) interfaces. *Phys. Rev. B*, 1989, v.39, p.12655-12663.
- [58] I.M. Vitomirov, A. Raisanen, A.C. Finnefrock, R.E. Viturro, L.J. Brillson, P.D. Kirchner, G.D. Pettit, J.M. Woodall, Geometric ordering, surface chemistry, band bending, and work function at decapped GaAs(100) surfaces, *Phys. Rev. B*, 1992, v.46, p.13293.
- [59] O.E. Tereshchenko, S.I. Chikichev, A.S. Terekhov, Composition and structure of HCl-isopropanol treated and vacuum annealed GaAs(001) surfaces. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1999, v.A17, №5, p.1-7.
- [60] G. Vergara, L.J. Gomes, J. Capmany, M.T. Montojo, Adsorption kinetics of cesium and oxygen on GaAs(100) (A model for the activation layer of GaAs photocathodes), *Surf. Sci.*, 1992, v.278, p.131.
- [61] A.J. van Bommel, J.E. Crombeen, T.G.J. van Oirschot, LEED, AES and photoemission measurements of epitaxially grown GaAs(001), (111)A and (111)B surfaces and their behavior upon Cs adsorption, *Surf. Sci.*, 1978, v.72, №1, p.95.
- [62] B. Goldstein, Leed-Auger characterization of GaAs during activation to negative electron affinity by the adsorption of Cs and O. *Surf. Sci.*, 1975, v.47, p.143-161.
- [63] D. Rodway, AES, photoemission and work function study of the deposition of Cs on (100) and (111)B GaAs epitaxial layers, *Surf. Sci.*, 1984, v.147, №1, p.103.
- [64] J. Kim, M.C. Gallagher, and R.F. Willis, Cs adsorption on n- and p-GaAs(001)(2×4) surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 1993, v.67, p.286-291.
- [65] О.Е. Терещенко, А.Н. Литвинов, В.Л. Альперович, А.С. Терехов, Поверхность Cs/GaAs(001): двумерный металл или хаббардовский диэлектрик? *Письма в ЖЭТФ*, 1999, том 70, с.537-542.
- [66] O.E. Tereshchenko, V.S. Voronin, H.E. Scheibler, V.L. Alperovich, A.S. Terekhov, Structural and electronic transformation at the Cs/GaAs(001) interface, *Surf. Sci.*, 2002, v.507, p.51-56.

- [67] R.P. Vasquez, B.F. Lewis, F.J. Grunthner, Cleaning chemistry of GaAs(100) and InSb(100) substrates for molecular beam epitaxy, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1983, v.1, №3, p.791.
- [68] Ю.Г. Галицин, В.Г. Мансуров, В.И. Пошевнев, А.С. Терехов, Пассивация поверхности GaAs в спиртовых растворах HCl. *Поверхность*, 1989, №10, с.140.
- [69] Ю.Г. Галицын, В.И. Пошевнев, В.Г. Мансуров, А.С. Терехов, Л.Г. Окорокова, Остаточные углеродные загрязнения на поверхности GaAs, обработанной в спиртовых растворах HCl, *Поверхность*, 1989, №4, с.147.
- [70] O.E. Tereshchenko, S.I. Chikichev, A.S. Terekhov, Atomic structure and electronic properties of HCl-isopropanol treated and vacuum annealed GaAs(100) surface. *Appl. Surf. Science*, 1999, v.142, p.75-80.
- [71] H. Yamaguchi, Y. Horikoshi, Surface structure transitions on InAs and GaAs (001) surfaces, *Phys. Rev. B*, 1995, v.51, p.9836-9854.
- [72] Ю.Г. Галицын, Д.В. Дмитриев, В.Г. Мансуров, С.П. Мощенко, А.И. Торопов, Критические явления в реконструированном переходе  $\beta$ -(2 $\times$ 4)  $\rightarrow$   $\alpha$ -(2 $\times$ 4) на поверхности GaAs(001), *Письма в ЖЭТФ*, 2005, т.81, в.12, с.766-770.
- [73] Ю.Г. Галицын, Д.В. Дмитриев, В.Г. Мансуров, С.П. Мощенко, А.И. Торопов, асимметричный реконструкционный фазовый переход  $\epsilon$ (4 $\times$ 4)  $\rightarrow$   $\gamma$ (2 $\times$ 4) на поверхности GaAs(001), *Письма в ЖЭТФ*, 2006, т.84, в.9, с.596-600.
- [74] В.Л. Альперович, А.Г. Паулиш, А.С. Терехов, А.С. Ярошевич, Отсутствие закрепления уровня Ферми на поверхности p-GaAs(100) при адсорбции цезия и кислорода, *Письма в ЖЭТФ*, 1992, т.55, в.5, с.289.
- [75] V. L. Alperovich, A. G. Paulish, and A. S. Terekhov, Domination of adatom-induced over defect-induced surface states on p-type GaAs(Cs,O) at room temperature, *Phys. Rev. B*, 1994, v.50, p.5480.

- [76] Г.В. Бенеманская, В.П. Евтихийев, Г.Э. Франк-Каменецкая, Электронные свойства ультротонких Cs-покрытий на поверхности GaAs(100), обогащённой Ga, ФТТ, 2000, т.42, в.2, с.356.
- [77] G.V. Benemanskaya, D.V. Daineka, G.E. Frank-Kamenetskaya, Changes in electronic and adsorption properties under Cs adsorption on GaAs(100) in the transition from As-rich to Ga-rich, Surf. Sci., 2003, v.523, p.211.
- [78] G.V. Benemanskaya, G.E. Frank-Kamenetskaya, and V.P. Evtikhiev, surface band formation and local interface composition in the cs/gaas(100) Ga-rich system, Phys. Low-Dim. Struct., 2004, v.5/6, p.1.
- [79] W.G. Schmidt, F. Bechstedt, G.P. Srivastava, Adsorption of group-V elements on III-V(110) surfaces, Surf. Sci. Rep., 1996, v.25, p.141.
- [80] N. Esser, A. I. Shkrebtii, U. Resch-Esser, C. Springer, W. Richter, W. G. Schmidt, F. Bechstedt, R. Del Sole, Atomic Structure of the Sb-Stabilized GaAs(001)-(2×4) Surface, Phys. Rev. Lett, 1996, v.77, p.4402.
- [81] T.-L. Lee, M. J. Bedzyk, High-resolution structural analysis of the Sb-terminated GaAs(001)-(2×4) surface, Phys. Rev. B., 1998, v.57 p.R15056.
- [82] M. Sugiyama, S. Maeyama, F. Maeda, M. Oshima, X-ray standing-wave study of an Sb-terminated GaAs(001)-(2×4) surface, Phys. Rev. B, 1995, v.52, p.2678.
- [83] P. Moriarty, P. H. Beton, Y. -R. Ma, and M. Henini, D. A. Woolf, Adsorbed and substituted Sb dimers on GaAs(001), Phys. Rev. B, 1996, v.53, p.R16148–R16151.
- [84] F. Maeda, Y. Watanabe, M. Oshima, Sb-induced surface reconstruction on GaAs(001), Phys. Rev. B, 1993, v.48, p.14733–14736.
- [85] L.J. Whitman, B.R. Bennett, E.M. Kneedler 1, B.T. Jonker, B.V. Shanabrook, The structure of Sb-terminated GaAs(001) surfaces, Surf. Sci., 1999, v.436, p.L707.

- [86] P. Drathen, W. Ranke, K. Jacobi, Composition and structure of differently prepared GaAs(100) surfaces studied by LEED and ATS, Surf. Sci., 1978, v.77, №1, p.L162.
- [87] F. Schäffler, R. Ludeke, A. Taleb-Ibrahimi, G. Hughes, and D. Rieger, Sb/GaAs(110) interface: A reevaluation, Phys. Rev. B, 1987, v.36, p.1328.
- [88] R. Ludeke, Sb-induced surface states on (100) surfaces of III-V semiconductors. Phys. Rev. Lett., 1977, v.39, p.1042.
- [89] Л.И. Антонова, В.П. Денисов, Ю.П. Яшин, М.С. Галактионов, Применение сурьмяно-цезиево-кислородного покрытия в источниках поляризованных электронов на основе фотокатодов с отрицательным электронным средством, Физические процессы в электронных приборах, 1991, с.2247.
- [90] Z. Wang, S.L. Kwan, T.P. Pearsall, J.L. Booth, B.T. Beard, S.R. Johnson, Real-time, noninvasive temperature control of wafer processing based on diffusive reflectance spectroscopy. - J. Vac. Sci. Technol. B, 1997, v.15, №1, p.116-121.
- [91] P. Thompson, Y. Li, D.L. Sato, L. Flanders, H.P. Lee, Diffusive reflectance spectroscopy measurement of substrate temperature and temperature transient during molecular beam epitaxy and implications for low-temperature III-V epitaxy. Appl.Phys.Lett., 1997, v.70, №12, p.1605-1607.
- [92] Д. Вудраф, Т. Делчар, Современные методы исследования поверхности. - М.: Мир, 1989. - 510 с.
- [93] Д. Бриггс, М.П. Сих, Анализ поверхности методами Оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. - М.:Мир, 1987. – 598 с.
- [94] М. Праттон, Введение в физику поверхности. Москва, Ижевск, 2000. - 250с.
- [95] D.K. Gaskill, N. Bottka, R.S. Sillmon, Photoreflectance surface Fermi level measurements of GaAs subjected to various chemical treatments, J. Vac. Sci. Technol.B, 1988, v.6(5), p.1497.

- [96] H. Shen, M. Dutta, Sweeping photoreflectance spectroscopy of semiconductors, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, v.57(6), p.587.
- [97] X.Yin, H-M. Chen, F.H. Pollak, Y.Chan, P.A. Montano, P.D. Kirchner, G.D. Pettit, J.M. Woodall, Photoreflectance study of surface photovoltage effects at (100)GaAs surfaces/interfaces, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, v.58, p.260.
- [98] А.А. Ансельм, Введение в теорию полупроводников. - М: "Мир", 1978, - 445с.
- [99] H. Shen, M.Dutta, Franz-Keldysh oscillations in modulation spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, 1995, v.78, №4, p.2151-2176.
- [100] D.E. Aspnes, *Handbook of Semiconductors vol 2*, ed by T S Moss, (Amsterdam: North-Holland Publ. Co.) 1980. – p. 109.
- [101] V.L. Alperovich, A.S. Jaroshevich, G.E. Scheibler, A.S. Terekhov, Determination of built-in electric fields in delta-doped GaAs structures by phase-sensitive photoreflectance. *Solid-State Electron*, 1994, v.37, p.657-660.
- [102] H.E. Scheibler, V.L. Alperovich, A.S. Jaroshevich, A.S. Terekhov, Fourier resolution of surface and interface contributions to Photoreflectance spectra of multilayered structures, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1995, v.152, p.113.
- [103] T. Kanata, M. Matsunaga, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Nishino, Photoreflectance characterization of surface Fermi level in as-grown GaAs(100), *J. Appl. Phys.*, 1990, v.68, №10, p.5309.
- [104] J. Falta, R. M. Tromp, M. Copel, G. D. Pettit, and P. D. Kirchner, Ga-As intermixing in GaAs(001) reconstructions, *Phys. Rev. B*, 1993, v.48, p.5282.
- [105] V.L. Alperovich, I.O. Akhundov, N.S. Rudaya, D.V. Sheglov, E.E. Rodyakina, A.V. Latyshev, and A.S. Terekhov, Step-terraced morphology of GaAs(001) substrates prepared at quasiequilibrium conditions, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, v.94, p.101908.
- [106] D. Sheglov, S. Kosolobov, E. Rodyakina, and A. Latyshev, Applications of

- atomic force microscopy in epitaxial nanotechnology, *Microscopy and Analysis*, 2005, v.19, p.9-11.
- [107] D.A. Nasimov, D.V. Sheglov, E.E. Rodyakina, S.S. Kosolobov, L.I. Fedina, S.A. Teys, and A.V. Latyshev, AFM and STM studies of quenched Si(111) surface, *Phys. Low-Dim. Struct.*, 2003, v.3/4, p.157-166.
- [108] О.Е. Терещенко – Атомарная структура и электронные свойства границы раздела GaAs(100)-(Cs,O). Диссертация канд.физ. -мат.наук, ИФП СО РАН, Новосибирск, 1999.
- [109] B. Goldstein, D. Szostak, Different bonding states of Cs and O on highly photoemissive GaAs by flash-desorption experiments. *Appl.Phys.Lett*, 1975, v.26, №3, p.111-113.
- [110] M. Kamaratos, Adsorption kinetics of the Cs-O activation layer on GaAs(100). *Appl.Surf.Sci.*, 2001, v.185, p.66-71.
- [111] W.E. Spicer, P.W. Chye, P.E. Gregory, T. Sukegawa, I.A. Babalola, Photoemission studies of surface and interface states on III-V compounds, *J.Vac.Technol.*, 1976, v.13, №1, p.233-240.
- [112] K.O. Magnusson, B. Reihl, 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.
- [113] T. Maeda Wong, N.J. DiNardo, D. Heskett, E.W. Plummer, Cs-induced surface state on GaAs(110), *Phys.Rev.B*, 1990, v. 41, №17, p.12342-12345.
- [114] V.L. Alperovich, S.A. Ding, S.R. Barman, G. Neuhold, Th. Chasse, K. Horn, Evidence of Mott-Hubbard and bipolaronic behavior in photoemission spectra of alkali metal/GaAs(110) interfaces, *Proc. 23rd Intern. Conf. on Physics of Semiconductors (ICPS-23)*, Berlin, Germany, 21-26 July 1996, p.923-926.
- [115] S. Pastuszka, A.S. Terekhov, A. Wolf, 'Stable to unstable' transition in the (Cs,O) activation layer on GaAs(100) surfaces with negative electron affinity in extremely high vacuum, *Appl. Surf. Sci.*, 1996, v.99, p.361.

