

УДК 535.215.13  
© 1990

## ФОТОЭМИССИЯ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ СРОДСТВОМ ПРИ РАЗЛИЧНОМ УРОВНЕ ЛЕГИРОВАНИЯ

*В. П. Денисов, А. И. Климин*

Предложена модель транспорта электронов в области приповерхностного пространственного заряда эмиттеров с отрицательным сродством к электрону. По этой модели основной пик кривых энергетического распределения фотоэлектронов, эмиттированных гранью {111} В дырочного GaAs с различной степенью легирования, является суперпозицией групп  $\Gamma$ - и  $X$ -электронов: первые термализованы в  $\Gamma$ -минимуме зоны проводимости, вторые появляются в области пространственного заряда в результате рассеяния. Эксперимент и численное моделирование процессов транспорта и эмиссии показывают, что длина свободного пробега относительно всех видов фононного рассеяния и время жизни фотоэлектронов практически неизменны при варьировании легирования GaAs германием в пределах  $1 \cdot 10^{17}$ — $2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

Процесс транспорта электронов в области пространственного заряда (ОПЗ) эмиттеров с отрицательным электронным сродством (ОЭС) остается во многом непонятым, несмотря на неоднократно предпринимавшиеся усилия по его изучению [1-3]. Чаще всего для его исследования используются кривые энергетического распределения электронов фотоэмиссии (КЭРЭФ), однако получаемая таким образом информация нуждается в крайне осторожной интерпретации, поскольку величина наблюдаемых эффектов сравнима, а в ряде случаев даже меньше разрешения энергоанализатора.

Как уже указывалось [2, 4], более достоверную информацию о движении электронов в ОПЗ и их рассеянии на поверхности можно получить при сравнительном изучении фотоэмиссии эмиттеров с ОЭС при различном уровне легирования полупроводниковой основы, так как аппаратную функцию можно считать неизменной, а ширина ОПЗ и соответственно влияние эффектов рассеяния меняются в широких пределах. Необходимым условием достоверности такого рода экспериментов является сохранение концентрации легирующей примеси по всей ОПЗ, включая участок, ближайший к поверхности. Поскольку один из этапов изготовления ОЭС-эмиттера требует прогрева полупроводниковой основы при температуре не менее 600 °С, летучесть легирующей примеси должна быть достаточно низкой.

Целью данной работы являлось последовательное изучение фотоэмиссионных свойств ОЭС-эмиттеров на основе гомоэпитаксиальных слоев арсенида галлия при легировании германием с концентрациями от  $1 \cdot 10^{17}$  до  $2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> и определение на этой основе параметров транспорта электронов.

### 1. Проведение эксперимента

Образцы арсенида галлия выращивались методом жидкостной эпитаксии в кассете вертикального типа на грани {111} В. Все они получены из одного раствора—расплава путем последовательной добавки расчетного

количества германия. Легирование выращенных слоев контролировалось методом Ван-дер-Пау.

Образцы с различным уровнем легирования одновременно размещались в камере сверхвысоковакуумного агрегата, обеспечивающего предельный вакуум не ниже  $2.7 \cdot 10^{-8}$  Па. Очистка поверхности проводилась прогревом до температуры  $610-620$  °С в течение  $10-15$  с за счет излучения расположенной со стороны подложки вольфрамовой спирали. Достижение указанной температуры фиксировалось по появлению пиков 75 и 150 а. е. м. квадрупольного масс-анализатора, что соответствует началу неконгруэнтного испарения As и As<sub>2</sub>. Мощность, подводимая к подогревателю при появлении этих пиков, воспроизводилась в пределах 5 %, что позволяет говорить об отсутствии сколько-нибудь заметного влияния уровня легирования на термодинамические свойства поверхности. Зеркальный блеск поверхности, присущий высококачественным эпитаксиальным слоям, сохранялся и после прогрева. Активировка цезием и кислородом проводилась по обычному «yo—yo» циклу [5]. Перед началом измерений образцы выдерживались в течение  $10-15$  мин, при этом их чувствительность падала на  $15-20$  % от максимально достигнутой и далее, в течение всего времени измерений, оставалась практически неизменной.

Для улучшения воспроизводимости результатов каждый образец активировался только один раз. Вторая стадия активировки не проводилась, поскольку хуже воспроизводится и не дает существенного эффекта на хороших слоях арсенида галлия [6].

Анализатор энергии электронов выполнен в виде четырехсечеточного квазисферического анализатора диаметром 100 мм. Задерживающий потенциал подавался на две внутренние сетки. Запись КЭРЭФ велась путем модуляции задерживающего потенциала синусоидальным напряжением двоякой амплитудой 50 мВ и частотой 11 Гц с последующим синхронным детектированием сигнала. Для устранения влияния неоднородности образца по поверхности пучок монохроматического света коллимировался таким образом, что его сечение в плоскости эмиттера не превышало  $1 \text{ мм}^2$ . КЭРЭФ нормировались на постоянное число падающих квантов путем изменения диаметра ирисовой диафрагмы, расположенной на входе монохроматора.

Положение уровня Ферми определялось сравнением положения кри-вых задержки исследуемого образца и эталона — цезированной серебряной пластинки, работа выхода которой рассчитывалась из спектральной характеристики по формуле Фаулера.

Возможным источником систематической ошибки является накопление цезия в объеме рабочей камеры и связанное с этим отличие условий обработки для первого и последнего из активируемых образцов. Предполагалось, что этот временной дрейф незначителен, однако для проверки такого предположения на манипуляторе наряду с исследуемыми были размещены четыре контрольных образца с уровнем легирования германием  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . При их обработке, проведенной в начале, середине и конце цикла экспериментов, были получены одинаковые результаты. Для устранения побочных эффектов тем не менее последовательность изучения образцов была рандомизирована.

Энергетическое разрешение анализатора, оцениваемое по кривой задержки фотоэлектронов из серебряной пластинки, составило около 0.05 эВ, однако, как это будет указано ниже, наилучшее соответствие данных эксперимента и расчета достигается, если принять полуширину аппаратной функции равной 0.09 эВ, что, возможно, связано с неоднородностью поверхности образца даже на площади порядка  $1 \text{ мм}^2$ .

## 2. Результаты и их анализ

1. Спектральные зависимости квантового выхода фотоэмиссии приведены на рис. 1. Определенные по ним значения ширины запрещенной зоны  $E_g$ , диффузионной длины электронов  $L$ , вероятности выхода в вакуум  $B$

и чувствительности  $\Sigma$  к белому свету источника А приведены в табл. 1. Зависимость этих величин от уровня легирования показана на рис. 2.

Термоэлектронная работа выхода всех образцов оказалась равной  $1.00 \pm 0.05$  эВ. В предположении, что уровень Ферми совпадает с верхней валентной зоны, а это близко к реальности даже при легировании на уровне  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, абсолютная величина ОЭС составляет 0.4 эВ.

Таблица 1

Основные параметры эпитаксиальных слоев арсенида галлия и фотокатодов на их основе

№ образца	$N_a$ , см <sup>-3</sup>	$E_g$ , эВ	$L$ , нм	$B$	$\Sigma$ , мкА/лм	$E_m$ , эВ
1	$1 \cdot 10^{17}$	1.42	27	0.20	840	1.35
2	$3 \cdot 10^{17}$	1.42	17	0.28	1100	1.38
3	$7 \cdot 10^{17}$	1.42	11	0.30	1100	1.39
4	$3 \cdot 10^{18}$	1.39	5.5	0.32	1300	1.40
5	$2 \cdot 10^{19}$	1.37	2.5	0.32	1100	1.42

Большие значения диффузионной длины свидетельствуют о высоком совершенстве объемных свойств исследуемых автоэпитаксиальных структур. Как известно,

$$L = \sqrt{D\tau}, \quad D = \frac{1}{3}v\lambda,$$

где  $D$  — коэффициент диффузии электронов;  $\tau$  — время жизни неосновных носителей (электронов);  $v$  — средняя тепловая скорость электронов, равная  $4 \cdot 10^7$  см/с;  $\lambda$  — длина свободного пробега относительно всех видов рассеяния.

Для электронов, термализованных на дне зоны проводимости, можно записать

$$1/\lambda = 1/\lambda_a + 1/\lambda_p,$$

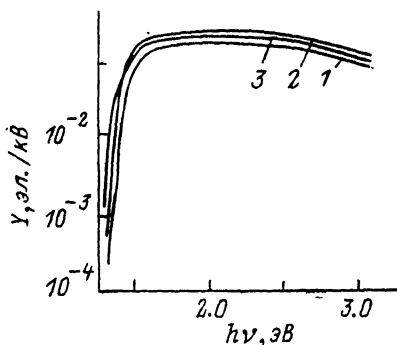


Рис. 1. Спектральные зависимости квантового выхода фотокатодов на основе эпитаксиальных слоев арсенида галлия с ОЭС.

Уровень легирования германием (см<sup>-3</sup>): 1 —  $1 \cdot 10^{17}$ , 2 —  $3 \cdot 10^{18}$ , 3 —  $2 \cdot 10^{19}$

где  $\lambda_a$ ,  $\lambda_p$  — длины свободного пробега электронов относительно рассеяния на примеси и фононах. При использованных уровнях легирования можно считать, что  $\lambda_p$  и  $\tau$  не зависят от концентрации носителей, тогда зависимость

$$1/L^2 = (3/v\tau) (1/\lambda_p + 1/\lambda(N_a))$$

может быть аппроксимирована прямой линией в координатах  $1/L^2$ ,  $N_a$ , поскольку  $\lambda_a \sim 1/N_a$  с точностью до логарифмического множителя. Проводя аппроксимацию методом наименьших квадратов, получаем

$$1/L^2 = (7.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-13} N_a + (3.3 \pm 0.5) \cdot 10^8.$$

Считая, что  $\lambda_a = 40$  нм при  $N_a = 1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, получаем  $\lambda_p$  порядка 100 нм,  $\tau = 2.6 \cdot 10^{-8}$  с, что соответствует решеточной подвижности  $4.4 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup>/В·с. (Приводимые в литературе значения для идеального кристалла  $(9-12) \times 10^3$  см<sup>2</sup>/В·с). Величина  $\lambda_p$  близка к приводимому в литературе значению 70—80 нм для рассеяния на оптических фононах [7]. Полученное значение  $\tau$  относится к объему полупроводника, а с учетом рекомбинации на

поверхности и выхода в вакуум реальное время жизни может оказаться существенно меньшим.

Вероятность выхода в вакуум при увеличении легирования в 200 раз изменяется менее чем вдвое, однако и такое изменение не может быть

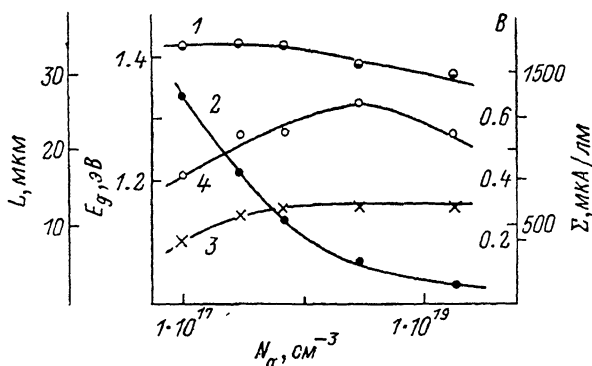


Рис. 2. Зависимость параметров фотокатодов на основе арсенида галлия от уровня легирования германием.

1 — ширина запрещенной зоны, 2 — диффузионная длина электронов, 3 — вероятность выхода в вакуум, 4 — интегральная чувствительность.

следствием фононного рассеяния, поскольку даже при минимальном легировании ширина ОПЗ примерно совпадает с длиной свободного пробега и ожидаемые потери энергии не превышают 0.04 эВ, что при величине отрицательного сродства, на порядок больший, на выход влиять не может.

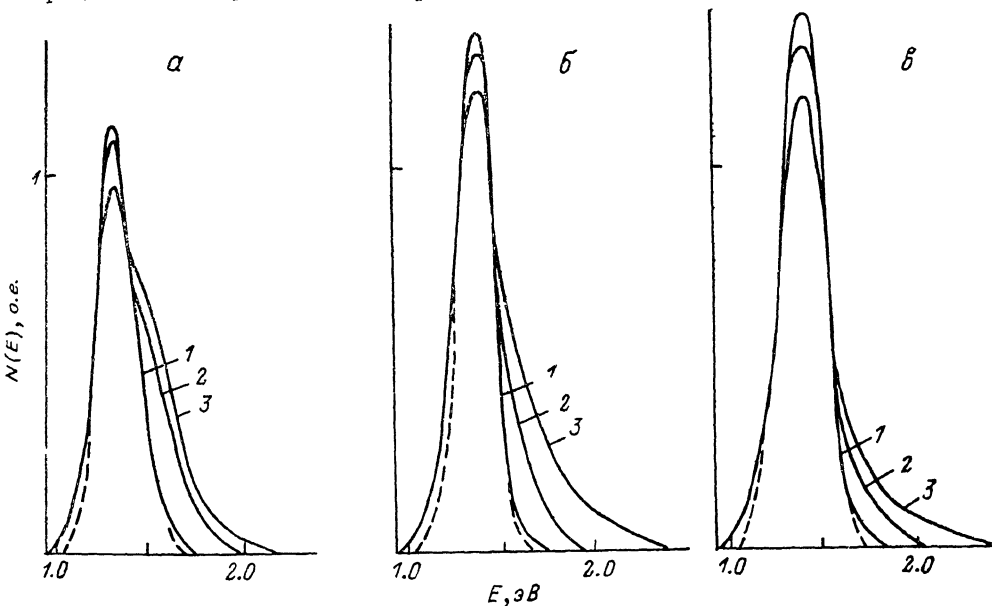


Рис. 3. КЭРЭФ арсенида галлия с ОЭС.

$h\nu$  (эВ): 1 — 1.6, 2 — 2.06, 3 — 2.47. Уровень легирования германием ( $\text{см}^{-3}$ ): а —  $1 \cdot 10^{17}$ , б —  $3 \cdot 10^{18}$ , в —  $2 \cdot 10^{19}$ . Штрихи — расчетные КЭРЭФ в области расхождения с экспериментальными.

2. КЭРЭФ всех образцов были записаны в диапазоне энергий квантов 1.5—2.5 эВ с шагом 0.15 эВ. Наиболее характерные из них приведены на рис. 3. При легировании  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  они совпадают с приведенными ранее для полупрозрачных образцов [8], однако отличаются от приводимых в [1, 2, 9], которые в свою очередь заметно разнятся друг от друга. Основными чертами наблюдаемых КЭРЭФ являются следующие.

1) При увеличении легирования от  $1 \cdot 10^{17}$  до  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  максимум распределения смещается от 1.35 до 1.42 эВ от уровня Ферми (рис. 4).

2) При энергиях квантов, больших 1.8 эВ, в распределении появляется высокоэнергетическое «плечо», которое можно связать с группой электронов, обладающих энергией на  $0.25 \pm 0.03$  эВ, которая больше соответствующей максимуму распределения. Аналогичную группу, но более четко выраженную и находящуюся на 0.33 эВ выше основного максимума, наблюдали еще Джеймс и Молл [1], которые отождествили ее с электронами, термализованными на дне X-подзоны проводимости.

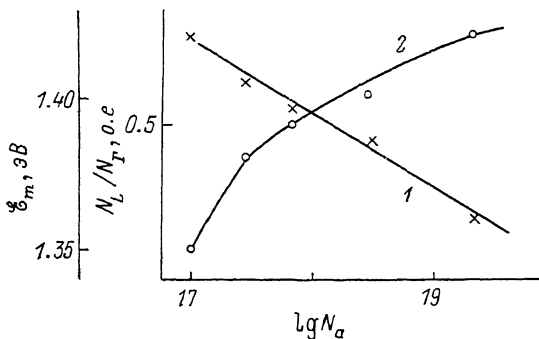


Рис. 4. Зависимость количества электронов (1), образующих вторичный максимум КЭРЭФ, и положение основного максимума (2) от легирования полупроводниковой основы ОЭС-фотокаатода.

3) Количество электронов, входящих в группу, описанную в разделе 2, уменьшается при увеличении легирования полупроводниковой основы (рис. 4). Это находится в резком противоречии с результатами работы [2], в которой описано прямо противоположное явление.

4) При энергиях квантов, больших 1.8 эВ, появляется группа нетермализованных электронов; положение высокоэнергетического края может быть определено по формуле  $h\nu - \Phi$  при  $\Phi = 1.00 \pm 0.05$  эВ.

Перечисленные особенности не могут быть объяснены в рамках предположения о том, что доминирующим видом рассеяния в ОПЗ является фононное. Од-

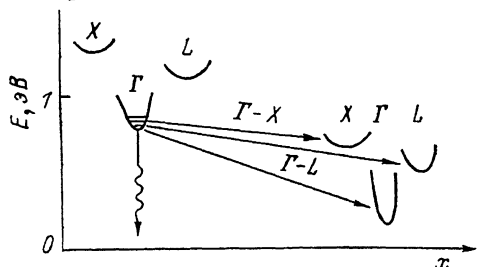


Рис. 5. Дисперсионные кривые арсенида галлия в приповерхностной области.

нако предположение о термализации на двумерных квантовых подзонах, образующихся в ОПЗ, также неудовлетворительно, поскольку при изменении легирования в 200 раз следует ожидать значительного их смещения (а соответственно и максимумов КЭРЭФ), существенно превышающего 0.07 эВ, которые наблюдаются в описываемом опыте.

Исходя из данных [10], можно предположить, что изгиб зон в приповерхностной области составляет не менее 0.45 эВ. При этом, как отмечалось в [1], в ОПЗ возможно рассеяние типа  $\Gamma-L$  (в [1] оно названо  $[\Gamma-X]$ ), а при изгибе зон более 0.5 эВ и типа  $\Gamma-X$  (рис. 5). Междолинное рассеяние по своему влиянию на энергетический спектр фотоэлектронов аналогично фононному, но имеет существенно меньшую длину свободного пробега, поэтому его воздействие может оказаться вполне достаточным для объяснения наблюдаемых явлений.

### 3. Численное моделирование движения электронов в ОПЗ

Для проведения численного моделирования движения электронов в ОПЗ и их выхода в вакуум были приняты следующие исходные положения.

1) Начальное распределение электронов описывается формулой

$$n(\varepsilon) = (\varepsilon - \varepsilon_{c0})^{1/2} \exp[-(\varepsilon - \varepsilon_{c0})].$$

2) Матричные элементы всех видов взаимодействия и эффективные массы электронов в долинах  $X$ ,  $L$  соответствуют приводимым в [11].

3) Длина свободного пробега электронов относительно всех видов взаимодействия постоянна, а время релаксации и его зависимость от энергии могут быть вычислены с помощью формул, приводимых в [7].

4) Вероятность перехода электрона через поверхность не зависит от его энергии. (С учетом того, что ОЭС составляет 0.4 эВ, а большая часть электронов выходит с энергией  $\pm 0.05$  эВ относительно дна зоны проводимости в объеме, это предположение кажется не слишком грубым).

5) Заселенности различных  $L$ - и  $X$ -долин одинаковы.

6) Приборная функция анализатора является треугольной и симметричной.

Для моделирования процесса пространства  $E-x$  в ОПЗ было представлено сеткой с шагом 0.01 эВ по оси  $E$  и 0.02 нм по оси  $x$ . При переходе от одной точки пространства к другой учитывались следующие возможности релаксации: а) рекомбинация; б) рассеяние на оптических фононах; в) междолинное рассеяние  $\Gamma-L$ ,  $L-\Gamma$  и  $L-L'$ ; г) междолинное рассеяние  $\Gamma-X$ ,  $X-\Gamma$  и  $X-X'$ ; д) междолинное рассеяние  $L-X$  и  $X-L$ . Значение энергии, соответствующее дну зоны проводимости в каждой точке ОПЗ, рассчитывалось по известным формулам Бардина—Браттейна для соответствующего уровня легирования и изгиба зон в интервале 0.4—0.7 эВ.

Таблица 2

Сравнение параметров наблюдаемых и расчетных КЭРЭФ

Уровень легирования	Вероятность выхода		Положение максимума, эВ		
	расчет	опыт	расчет	опыт	
$1 \cdot 10^{17}$	0.53	0.21*	0.20	1.36	1.35
$3 \cdot 10^{17}$	0.61	0.24	0.28	1.40	1.38
$7 \cdot 10^{17}$	0.70	0.28	0.30	1.42	1.39
$3 \cdot 10^{18}$	0.83	0.33	0.32	1.42	1.40
$2 \cdot 10^{19}$	0.94	0.38	0.32	1.42	1.42

\* С учетом проницаемости барьера для электронов, равной 0.4.

Проведенный расчет показал хорошее соответствие с экспериментальными данными (табл. 2, рис. 3) при условии, что изгиб зон составляет  $0.60 \pm 0.02$  эВ, вероятность перехода через поверхность (проницаемость) 0.4, а полуширина аппаратной функции 0.09 эВ.<sup>1</sup> Некоторое несоответствие КЭРЭФ в области самых малых энергий (0.01—0.03 эВ), на наш взгляд, слишком незначительно для внесения корректив в используемую модель. В качестве возможных причин несоответствия могут служить «затянутость» аппаратной функции в области энергий меньше 0.1 эВ или наличие электронов, испытавших отражение от поверхности и вышедших в вакуум «со второй попытки». Кроме того, нельзя исключить и влияние потерь энергии в активирующем покрытии, которые могут быть значительными [12].

Внесение небольших вариаций в параметры рассеяния показало, что основное влияние на форму и положение КЭРЭФ оказывает и  $X-X'$  рассеяние, поскольку характерное время релаксации достаточно мало. Для взаимодействия  $X-X'$  это время настолько мало, что в соответствии с принципом неопределенности дно  $X$ -зоны оказывается размытым. Это может приводить к оттоку электронов из  $\Gamma$ -долины в  $X$ , даже при изгибе зон 0.50—0.55 эВ, а при изгибе, равном 0.60 эВ, служит дополнительной причиной избытка медленных электронов.

<sup>1</sup> Это заставляет допустить, что в [6] достигнута прозрачность, равная единице.

Таким образом, в соответствии с предложенной моделью наблюдаемый пик термализованных электронов является суперпозицией группы  $\Gamma$ -электронов (термализованных в  $\Gamma$ -минимуме зоны проводимости) и  $X$ -электронов, появившихся в ОПЗ за счет рассеяния. Можно предположить, что дополнительный пик КЭРЭФ, наблюдаемый при энергиях квантов более 1.8 эВ, соответствует группе электронов, перешедших вследствие того же рассеяния в следующий, вышележащий,  $X$ -минимум зоны проводимости. При этом оказывается естественным уменьшение числа таких электронов при увеличении легирования, т. е. сужении ОПЗ. К сожалению, практически никакие параметры этого  $X$ -минимума неизвестны.

Проведенный эксперимент и его численное моделирование показывают, что вероятность выхода электрона из ОЭС-эмиттера в вакуум и форма энергетического спектра вышедших электронов определяются в первую очередь рассеянием  $\Gamma-X$  и  $X-X'$  в области пространственного заряда, а диффузионная длина электронов — рассеянием на ионизованных атомах примеси. Такие параметры, как длина свободного пробега относительно всех видов фононного рассеяния и время жизни электронов, остаются в первом приближении постоянными при изменении легирования в широких пределах.

#### Список литературы

- [1] James L. W., Moll J. L. // Phys. Rev. 1969. V. 183. N 3. P. 740—743.
- [2] Коган Ш. М. и др. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. № 9. С. 1745—1750.
- [3] Burt M. G., Inkson J. C. // J. Physics D: Appl. Phys. 1976. V. 9. N 1. P. 43—53.
- [4] Денисов В. П. и др. // IX Всес. симпозиум «Электронные процессы на поверхности и в тонких слоях полупроводников». Новосибирск, 1988. Ч. I. С. 141—142.
- [5] Белл Р. Эмиттеры с отрицательным электронным сродством. М.: Энергия, 1978.
- [6] Антонова Л. И. и др. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. № 10. С. 602—605.
- [7] Конуэлл Э. Кинстические свойства полупроводников в сильных электрических полях. М.: Мир, 1970.
- [8] Денисов В. П. и др. // ЖТФ. 1979. Т. 49. № 10. С. 2442—2444.
- [9] Drouhin H. J., Nerman C., Lanyuel G. // Phys. Rev. 1985. V. 31. N 6. P. 3859—3886.
- [10] Коринфский А. Д., Мусатов А. Л. // ФТП. 1986. Т. 20. № 2. С. 310.
- [11] Požela J., Rekdaitis A. // Sol. St. Comm. 1978. V. 27. N 11. P. 1073—1076.
- [12] Нолле Э. Л., Петров А. Э., Ботнев С. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2817—2819.

Поступило в Редакцию  
14 сентября 1989 г.  
В окончательной редакции  
13 декабря 1989 г.