

# Влияние адсорбата на работу выхода и прозрачность поверхностного потенциального барьера монокристалла GaAs (110)

© Ю.И. Асалханов<sup>†</sup>, В.Н. Абарыков\*

Восточно-Сибирский государственный технологический университет,  
670013 Улан-Удэ, Россия

\* Бурятский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук,  
670048 Улан-Удэ, Россия

(Получена 18 декабря 2001 г. Принята к печати 25 марта 2002 г.)

Установлены характерные особенности изменений вольт-амперных характеристик тока медленных моноэнергетических электронов, проходящих из вакуума в монокристаллический GaAs (110), при удалении слоя естественного окисла с поверхности. Показано, что работа выхода уменьшается, а коэффициент прозрачности поверхностного потенциального барьера увеличивается с температурой отжига кристалла в условиях высокого вакуума. Процесс удаления окисла параллельно контролировался эллипсометрически. Толщина удаляемого слоя, согласно расчетам по уравнениям Друдэ, не превышает 20 Å.

## 1. Введение

Одной из фундаментальных характеристик твердого тела является его работа выхода, равная сумме величин поверхностного потенциального барьера и электронного сродства [1]. Температурная зависимость работы выхода, различие коэффициентов отражения электронов от поверхностного потенциального барьера твердых тел, присутствие слоя пространственного заряда, геометрия прибора вносят свой заранее неизвестный вклад в экспериментальные результаты. В этих условиях точное определение величины изменения работы выхода реальных поверхностей в различных эмиссионных процессах, трактуемого как эффект Шоттки, становится проблематичным.

С другой стороны, существует метод регистрации величины изменения работы выхода твердого тела, который устраняет большинство, если не все, трудности, связанные с последующей интерпретацией получаемых результатов — метод задерживающего потенциала Андерсона [2]. Поскольку данный метод, как и метод Шелтона [3], позволяет измерять величину изменения работы выхода различных твердых тел, его использование представляет значительный интерес, как теоретический, так и практический.

Суть метода заключается в следующем. Коллимированный пучок медленных моноэнергетических электронов (с энергией  $E_p = 0-10$  эВ) направляется нормально на поверхность исследуемого образца. При этом часть электронов проходит в образец, а часть отражается от его поверхности и улавливается цилиндром Фарадея. Сумма токов образца и цилиндра Фарадея должна быть постоянной. Строится вольт-амперная характеристика (ВАХ) — зависимость тока образца (коллектора) от напряжения смещения (фактически от энергии электронов). Затем образец (коллектор) заменяется другим и вновь строится ВАХ. По смещению ВАХ вдоль оси энергий электронов устанавливается изменение работы

выхода исследуемого образца относительно исходного образца, обычно называемого эталонным.

Успешное использование метода задерживающего потенциала основано на теоретически и экспериментально доказанном положении — для появления тока коллектора напряжение смещения  $V_c$ , отсчитываемое от уровня Ферми эмиттера  $E_{F(e)}$ , должно сместить уровень Ферми коллектора  $E_{F(c)}$  на энергетической диаграмме на величину  $eV_c \geq (\varphi_e - \varphi_c)$ , где  $e$  — заряд электрона,  $\varphi_e$  и  $\varphi_c$  — работа выхода эмиттера и коллектора соответственно. При температуре эмиттера  $T = 0$  К потенциал коллектора должен быть равен уровню Ферми эмиттера, а с повышением температуры должно учитываться распределение Больцмана  $\exp[(E_{F(e)} - E)/kT]$ , где  $T$  — температура эмиттера,  $k$  — постоянная Больцмана,  $E$  — максимальная энергия эмиттированных электронов.

Цель данной работы — демонстрация эффективности использования метода задерживающего потенциала для регистрации изменения работы выхода и прозрачности поверхностного потенциального барьера твердых тел со степенью покрытия поверхности адсорбатом субмонослойного диапазона на примере монокристаллического GaAs (110) при поэтапной очистке поверхности от естественного окисла.

## 2. Теория

Свободные электроны твердого тела, энергетическое распределение которых задано функцией Ферми–Дирака, при прохождении потенциального барьера высотой  $eV = \varphi_e + eV_c$  образуют ток, величина которого, согласно уравнению Ричардсона, равна [4]

$$I_c = I_s \exp(eV/kT), \quad (1)$$

где

$$I_s = AT^2 \exp(-e\varphi_e/kT), \quad (2)$$

$$A = 120 \text{ А/см}^2 \cdot \text{К}^2.$$

<sup>†</sup> E-mail: fizika@esstu.ru

Из уравнений (1) и (2) следует, что при постоянной температуре эмиттера зависимость тока коллектора от напряжения смещения  $V_c$  в полулогарифмическом масштабе должна иметь вид двух пересекающихся прямых, одна из которых параллельна оси энергий электронов. Положение точки пересечения на оси энергий электронов  $E_p$  определяет работу выхода коллектора  $\phi_c$  относительно эмиттера, а угловой коэффициент  $dI_c/dV_c$  — прозрачность поверхностного потенциального барьера коллектора  $D(E, d)$ , где  $E = E_p = (\phi_e + eV_c)$  — энергия электронов,  $d$  — ширина потенциального барьера.

Изменение энергетической структуры приповерхностной области коллектора при протекании на его поверхности адсорбционно-десорбционных процессов приводит к изменению распределения электронной плотности в указанной области и должно регистрироваться как возрастание или уменьшение одного или обоих параметров ВАХ.

### 3. Эксперимент

Измерения выполнены в целнометаллической вакуумной системе, обеспечивающей проведение исследований адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности твердого тела при параллельном использовании методов эллипсометрии и задерживающего потенциала Андерсона с регистрацией термодесорбционного масс-спектра с поверхностями изучаемых образцов при предельном давлении остаточных газов не выше  $(2-3) \cdot 10^{-7}$  Па [5]. Оптически полированные образцы исследуемых материалов устанавливаются на молибденовый диск диаметром 30 мм и толщиной  $\sim 1$  мм, жестко прижатый через керамическую пластинку к поверхности танталового цилиндра, внутри которого располагается вольфрамовая спираль. Пропусканием определенного тока через спираль, а также при необходимости электронной бомбардировкой тыльной стороны цилиндра задается температура образца в пределах от комнатной до 1800 К. Температура измеряется платино-платинородиевой и хромель-копелевой термопарами, приваренными к молибденовому диску. Показания термопар контролируются оптическим пирометром ЛОП-72. Образцы исследуемых материалов с данной системой нагрева устанавливаются в специальном держателе [6], позволяющем производить их перемещение и угловую юстировку. Электронная пушка для получения пучка медленных моноэнергетических электронов и методика регистрации ВАХ детально описаны ранее [7,8]. Записи нижепредставленных ВАХ проведены на двухкоординатном самописце ПДП-002 после установления их стационарных состояний при заданной температуре образцов.

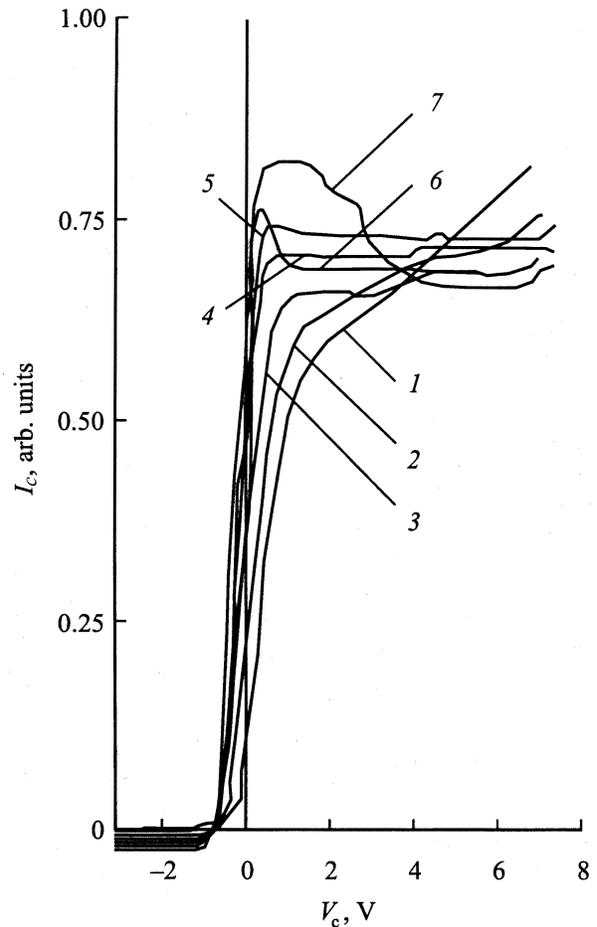
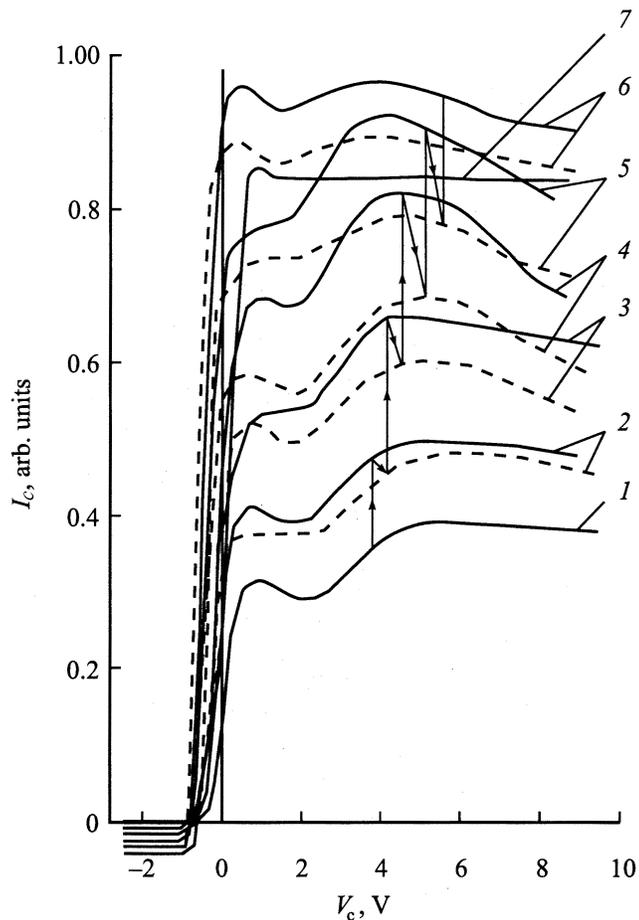


Рис. 1. Изменение ВАХ при прогреве образцов GaAs (110) до температур  $T$ , К: 1 — 300, 2 — 450, 3 — 470, 4 — 500, 5 — 520, 6 — 550, 7 — 590.

### 4. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 представлена серия последовательных изменений ВАХ при очистке поверхности монокристалла GaAs (100) в процессе отжига в указанном температурном диапазоне. Согласно масс-спектрометрическим измерениям, адсорбат, удаляемый в данном температурном диапазоне, состоит преимущественно из молекул CO и CO<sub>2</sub>, за исключением температур „вспышек“, приближающихся к 870 К, когда в масс-спектре появляется множество различных пиков после массы 58, обусловленных окислами мышьяка и галлия. Видно, что в целом работа выхода  $\phi_c$  уменьшается с температурой отжига. Об этом свидетельствует сдвиг области перегиба ВАХ влево по оси энергии электронов, распределение которых по энергиям в пучке остается неизменным. Коэффициент прозрачности поверхностного потенциального барьера  $D(E, d)$  при удалении адсорбата увеличивается. На это указывает возрастание величины тока электронов малых энергий ( $E_p = 0-2$  эВ), присутствующих в пучке.



**Рис. 2.** Изменение ВАХ образцов монокристалла GaAs (110) с температурой первого прогрева (сплошные линии) и после охлаждения до комнатной температуры (штриховые).  $T$ , К: 1 — 300, 2 — 330, 3 — 380, 4 — 440, 5 — 490, 6 — 620, 7 — 770.

Многочисленное повторение циклов (нагрев кристалла от комнатной температуры до заданной температуры  $T_i$ )—(охлаждение до комнатной температуры) вызывает обратимые с температурой изменения ВАХ. Полный период обратимости составляет не менее 2–3 суток. Каждая конкретная ВАХ, соответствующая определенной температуре в диапазоне от 300 К до  $T_i$ , достаточно точно воспроизводится через 5–10 мин после установления заданной температуры, и характерные ее особенности не изменяются по крайней мере в течение 3–4 ч при 300 К. С другой стороны, процесс изменения ВАХ необратим. Первоначальный прогрев кристалла до нового значения температуры  $T_k$  ( $T_k > T_i$ ) приводит к ВАХ, имеющим существенные отличия от получаемых при  $T_i$ . В особенности это относится к величинам  $\phi_c$  и  $D(E, d)$ , первая из которых последовательно уменьшается, а вторая аналогичным образом увеличивается с ростом температуры.

Многочисленные повторные прогревы монокристаллов в интервале температур от комнатной до  $T_k$  вновь

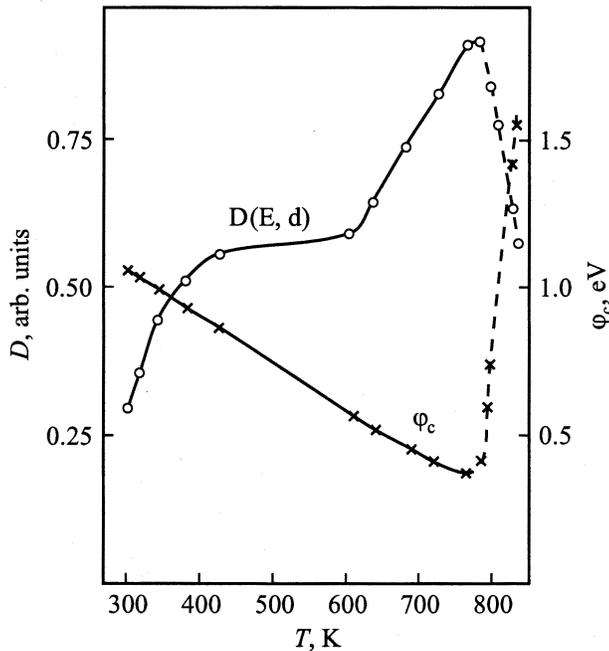
указывают на полную обратимость изменений ВАХ с температурой в данном диапазоне. При этом ВАХ при одной и той же температуре различны, если первоначальный отжиг производился при  $T_i$  и  $T_k$ .

Вид кривых после прогрева образцов до  $T > 470$  К приближается к теоретическим — уравнения (1) и (2). После прогрева монокристалла GaAs (110) до температур, больших 750 К, появляется предсказываемый квантовой механикой максимум в начале ВАХ, обусловленный брэгговским отражением электронов от поверхности. Как следует из представленной зависимости, адсорбат, удаляемый с поверхности в указанном температурном диапазоне, увеличивает работу выхода монокристалла GaAs (110) на величину, близкую к 0.4 эВ.

На рис. 2 показан характер изменения ВАХ при охлаждении кристалла GaAs (110) до комнатной температуры от температуры первого прогрева образцов. Сплошные кривые на рисунке — ВАХ при разных температурах первого прогрева образцов, а парные с ними (штриховые) ВАХ сняты после охлаждения от указанных температур до комнатной температуры.

Сравнение изменений ВАХ монокристаллов полупроводника (GaAs, поверхность (100)) и металла (монокристалл W, поверхность (100)) в процессе поэтапного удаления слоя естественного окисла с поверхности позволяет утверждать, что изменения ВАХ данных твердых тел наряду с общими закономерностями имеют существенные различия. В обоих случаях теоретически предсказываемый вид ВАХ устанавливается лишь на определенной стадии очистки поверхности от адсорбата. Необратимые уменьшения работы выхода в обоих случаях связаны с увеличением температуры прогрева указанных образцов, т.е. с уменьшением степени покрытия их поверхностей адсорбатом. При этом, если работа выхода монокристалла металла монотонно уменьшается с удалением следов окислов, а  $D(E, d)$  монотонно увеличивается, то для полупроводника аналогичное уменьшение работы выхода при приближении температуры нагрева к значениям начала сублимации монокристалла сменяется ее возрастанием, а коэффициент прозрачности барьера  $D(E, d)$  при этом несколько уменьшается — рис. 2, ВАХ 7. Следует отметить, что ВАХ 7, в отличие от остальных представленных на рисунке, неустойчива к изменениям температуры, как в сторону ее повышения, так и снижения.

На рис. 3 показан характер изменения работы выхода  $\phi_c$  и коэффициента прозрачности поверхностного потенциального барьера  $D(E, d)$  монокристаллов GaAs (110) при удалении слоя естественного окисла с поверхности. Регистрация параметров проведена непосредственно после охлаждения образцов от указанных на рисунке температур до комнатной температуры. Следует отметить, что хотя исследуемые образцы представляли части одной пластины, но как значения их эллипсометрических параметров, так и начальные ВАХ образцов всегда различались. Разброс составлял не менее одного углового градуса по изменению ампли-



**Рис. 3.** Изменение  $\varphi_c$  и  $D(E, d)$  образцов монокристалла GaAs после прогрева до указанных температур. Штриховой линией показана зона неустойчивых значений  $\varphi_c$  и  $D(E, d)$ .

тудного эллипсометрического параметра  $\Psi$  и нескольких градусов по изменению сдвига фаз  $\Delta$ . Различие начальных токов ВАХ составляет величину порядка  $10^{-7}$  А, а угловой коэффициент начального участка ВАХ быстрого нарастания тока с энергией электронов различается не менее чем в 2 раза. Однако характер изменения ВАХ с температурой отжига одинаков. В случае металла уровни начальных токов ВАХ не зависят от температуры образцов и от степени покрытия поверхности адсорбатом, а в полупроводнике они уменьшаются синхронно с температурой образцов, причем величина уменьшения возрастает по мере очистки поверхности от следов окисла.

Снижение работы выхода с удалением адсорбата как для металла, так и для полупроводника указывает на уменьшение величины поверхностного потенциала  $\varphi_s$  и, следовательно, на акцепторный характер энергетических уровней системы адсорбат–(твердое тело).

При постоянной степени покрытия поверхностей образцов адсорбатом нагрев их приводит к уменьшению толщины слоя адсорбата и к уменьшению толщины двойного слоя, образованного поверхностными состояниями кристалла и молекулами (атомами) адсорбата. Удаление адсорбата в этом случае приводит к уменьшению величины  $\varphi_s$ . В полупроводниках нагрев, вызывая экспоненциальный рост концентрации электронов в двойном слое, имеющем большую протяженность (по сравнению с металлами), приводит не только к более резкому уменьшению толщины слоя, но и к увеличению общего отрицательного заряда поверхностных состоя-

ний. Это, по-видимому, является причиной снижения уровней начальных токов ВАХ с температурой. При указанных температурах измерений определяющим типом проводимости полупроводников является собственная проводимость, а работа выхода равна  $\varphi_c = \chi + E_g/2 + \varphi_s$ , где  $\chi$  — электронное средство,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны.

Согласно эллипсометрическим измерениям, проведенным по методике, детально описанной ранее [8], и выполненным параллельно с регистрацией приведенных изменений ВАХ, общая толщина удаляемого слоя адсорбата составляла 20 Å.

## 5. Заключение

1. Наблюдаемые синхронные изменения ВАХ и эллипсометрических параметров, чувствительность которых к изменению степени покрытия поверхности твердого тела адсорбатом субмонослойного диапазона составляет величину порядка 0.02 монослоя, свидетельствуют: метод задерживающего потенциала является эффективным способом контроля изменения количества адсорбированных газов и следов окислов на поверхности твердого тела, позволяющим контролировать адсорбционно-десорбционные процессы непосредственно в ходе их протекания.

2. Величина поверхностного потенциала твердого тела  $\varphi_s$  зависит от температуры и количества адсорбата на поверхности, на что указывает существование обратимых и необратимых изменений ВАХ с температурой прогрева образцов.

3. Синхронное с температурой уменьшение уровня начального тока ВАХ монокристаллов GaAs(110) и практически отсутствие такового в случае монокристалла W(100), что вызвано, по-видимому, существенным различием дебаевской длины экранирования данных материалов, свидетельствуют: метод задерживающего потенциала позволяет регистрировать изменение концентрации носителей заряда в приповерхностной области полупроводников с температурой.

## Список литературы

- [1] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. *Поверхности и границы раздела полупроводников* (М., Мир, 1990).
- [2] P.A. Anderson. *Phys. Rev.*, **75** (8), 1205 (1949).
- [3] H. Shelton. *Phys. Rev.*, **107** (6), 1553 (1957).
- [4] Э.Х. Родерик. *Контакты металл–полупроводник* (М., Радио и связь, 1982).
- [5] Ю.И. Асалханов, К.Н. Иванов, Д.Ц. Ширапова. ПТЭ, № 1, 167 (1991).
- [6] Ю.И. Асалханов, Д.Д. Дондоков, И.Т. Пронькинов. А.с. 1406661 (СССР). [БИ, № 24 (1988)].
- [7] Ю.И. Асалханов, И.И. Домбровский, С.А. Алексеев. ПТЭ, № 1, 135 (1992).
- [8] Ю.И. Асалханов. Автореф. канд. дис. (Л., ЛГУ, 1975).

Редактор Л.В. Шаронова

**The influence of an adsorbate on work function and surface potential barrier transparency of a GaAs (110) single crystal**

*Y.I. Asalkhanov, V.N. Abarikov\**

East-Siberian State University of Technology,  
670013 Ulan-Ude, Russia,  
\* Buryat Scientific Centre,  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
670048 Ulan-Ude, Russia