

П.В. МЕЛЬНИК, М.Г. НАХОДКІН, М.І. ФЕДОРЧЕНКО

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

ВПЛИВ ЗМІН ДЕФЕКТНИХ СТАНІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ФОТОКАТОДА Si–Gd–O

УДК 537.533.2

Методами фотоелектронної ($h\nu = 2,3-10,2$ eВ) та оже-електронної спектроскопії досліджено зміни електронних та емісійних властивостей фотокатода на основі багаточастикової структури окислених атомів Gd (імовірно Gd_2O_3) на підкладці із Si(100) після напылення на його поверхню додаткових шарів атомів Gd та бомбардування іонами Ar. Встановлено, що зміни властивостей фотокатода залежать від дефектності його приповерхневого шару і зумовлені зміною концентрації локалізованих електронних станів, розташованих в забороненій зоні Gd_2O_3 . Показано, що бомбардування іонами Ar та експозиція в атомарному водні катода Si–Gd–O може використовуватись для керування його спектральними та емісійними характеристиками. Підтверджена можливість використання запропонованої нами енергетичної схеми фотокатода для якісного аналізу його властивостей.

Ключові слова: Si, Gd, O, Gd_2O_3 , дефекти структури, електронні та емісійні властивості.

1. Вступ

Фотоелектронні емітери з негативною електронною спорідненістю, які виготовляються за допомогою активації поверхні напівпровідників цезієм та киснем знайшли широке практичне застосування [1, 2]. Але вони ще й досі продовжують вивчатись різними групами дослідників, зокрема на Si [3], на GaAs [4, 5], на алмазі [6] з метою вдосконалення фізичних моделей їхньої роботи та необхідності заміни активуючих шарів Cs–O, які виявились недостатньо стійкими в режимах довготривалої роботи [7]. Пошук більш стійких сполук показав, що це можуть бути як оксиди [8–10], так і моносульфіди [11–13] атомів рідкоземельних металів. У своїх попередніх роботах [14–17] ми вибрали для досліджень гадоліній та його оксиди, оскільки вони мають більші енергії зв'язку у порівнянні з Cs–O. Вони є більш стійкими і витримують відпали при високих температурах (600–900 °C). Ферромагнітний гадоліній дає ще й надію створювати на його основі спин-поляризовані емісійні джерела [18]. При дослідженні коадсорбції атомів Gd та O на поверхнях Si(113) та Si(100) ми встановили [14–17], що на них можливо створити фотокатод із малою роботою виходу $\varphi \approx 1$ eВ та з негатив-

ною електронною спорідненістю. Мала робота виходу зумовлена складною структурою диполів на поверхні катода. Проте наші та подібні дослідження інших авторів [8, 16] ще остаточно не встановили природу продуктів окислення. Точно не відомо чи продуктом окислення є суміш оксидів Si та Gd або їх нанокластерів, чи потрібна сполука типу силікату $Gd_2Si_2O_7$. В найпростішому випадку диполів O–Gd мала робота виходу зумовлена зміщенням електронів від електропозитивних атомів Gd, розташованих на поверхні, до електронегативних атомів O, розташованих під ними. Для Si–Gd–O фотокатода ми запропонували гіпотетичний варіант енергетичної схеми [17] (рис. 1). В ній до його складу входить тонкий шар оксиду гадолінію, ймовірно Gd_2O_3 , розташований на кремнієвій підкладці. Ширина забороненої зони Gd_2O_3 становить $E_g \approx 5,3$ eВ [19]. Ми припустили, що відстань від рівня Фермі E_F до дна зони провідності в об'ємній частині Gd_2O_3 дорівнює $\approx 2,7$ eВ. Дефекти структури Gd_2O_3 зумовлюють наявність в забороненій зоні нижче E_F локалізованих електронних станів. Фотони з енергією $h\nu$ в інтервалі $E_g > h\nu > (E_g/2)$ можуть збуджувати фотоелектрони в зону провідності лише з рівнів, розташованих у забороненій зоні між рівнем Фермі та верхом валентної зони. Ці електрони можуть переходити із зони провідності на поверхневі стани,

© П.В. МЕЛЬНИК, М.Г. НАХОДКІН,
М.І. ФЕДОРЧЕНКО, 2017

розташовані вище рівня вакууму, а потім у вакуум крізь поверхневий бар'єр. Будова бар'єра може бути подібною до дипольної моделі бар'єра, що використовувалась у [1, 2, 4] для фотоелектронної емісії катода GaAs(Cs,O), хоча форма і властивості бар'єра нашого катода потребують ще додаткових досліджень. При $h\nu > E_g$ фотоелектрони можуть збуджуватись в зону провідності як із станів, розташованих між верхньою межею валентної зони і E_F , так і з валентної зони Gd_2O_3 . У попередніх роботах ми показали, що стан поверхні і приповерхневого шару катода суттєво впливає на його властивості. Наприклад, адсорбція атомів Gd, дія малих доз атомів кисню та прогрів фотокатода змінювали його роботу виходу, форму та інтенсивність фотоелектронних спектрів (ФЕС) особливо для енергій збуджуючих квантів $E_g > h\nu > (E_g/2)$ ($\nu = 2,8$ eV та 3,1 eV) [17]. Ймовірно, що ці зміни зумовлені зміною кількості дефектів структури і відповідних локалізованих об'ємних та поверхневих станів, але доказів справедливості цієї гіпотези було ще недостатньо.

Тому в цій роботі, з метою перевірки запропонованої енергетичної схеми та пошуку методів керування властивостями фотокатода Si-Gd-O, були проведені додаткові дослідження впливу на фотокатод як адсорбції атомів Gd, кисню та водню, які взаємодіють переважно з його поверхнею, так і бомбардування його іонами Ag, які взаємодіють з більш глибокими його шарами.

2. Методика експерименту

Дослідження виконувались в надвисокому вакуумі ($\approx 1 \cdot 10^{-10}$ тор) з використанням фотоелектронної та оже-електронної спектроскопій. У вакуумній камері знаходились: 1 – гармата для бомбардування поверхні зразків іонами Ag, 2 – пристрої контролюваного нанесення шарів Gd потрібного ступеня покриття Θ_{Gd} , 3 – система обробки зразків атомарним киснем або воднем із заданою експозицією ξ у лєнґмюрах ($1 \text{ Л} = 10^{-6}$ тор·с). Кисень та водень напускались в камеру з балонів за допомогою спеціальних пристроїв натікання. Атоми кисню і водню отримувались за допомогою дисоціації їхніх молекул на розжареному вольфрамовому дроті. ФЕС збуджувались фотонами з енергіями $h\nu$ в діапазоні від 2,3 eV до 10,2 eV. Використовувались два типи джерел світла: по-перше, лазерні

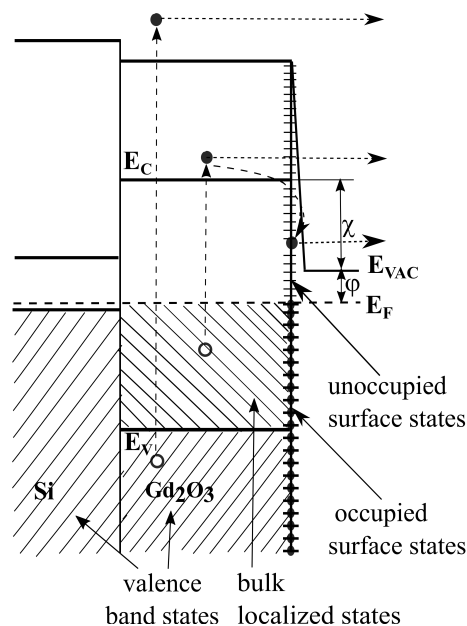


Рис. 1. Енергетична структура системи Si-Gd₂O₃

діоди з енергіями квантів $h\nu \approx 2,3$ eV ($h\nu < (E_g/2)$) та $h\nu \approx 3,1$ eV ($E_g > h\nu > (E_g/2)$) близькими до порогової енергії збудження фотокатода, та, по-друге, джерела з $h\nu > E_g$ ($h\nu = 7,7$ eV і $h\nu = 10,2$ eV), які одержувались за допомогою розряду у водні та монохроматора вакуумного ультрафіолету. Інтенсивності потоку квантів лазерних джерел оцінювались в межах $\approx 10^{16}$ – 10^{17} кв·с⁻¹, а монохроматизованих ліній водню – $\approx 10^{10}$ кв·с⁻¹ [17]. Інтенсивність лазерного джерела з $h\nu \approx 3,1$ eV була достатньою для реєстрації фотоефекту поблизу порога фотоемісії катода, але недостатньою для незворотних змін властивостей катода [17]. ФЕС вимірювались за допомогою сферичного аналізатора гальмівного типу зі стабільною роботою виходу колектора. Більш детально особливості вимірювання ФЕС та визначення роботи виходу описані в [16, 17]. Початковими зразками для досліджень слугували фотокатоли з роботою виходу, близькою до 1 eV, виготовлені за допомогою декількох циклів осадження атомів Gd на поверхні Si(100), адсорбції атомарного кисню та відпау при $T \approx 600$ °C [16]. Зразки Si(100) вирізались із пластин, легованих бором ($\rho \approx 0,02$ Ом·см). Такі фотокатоли виявились досить стабільними і зберігали свої властивості після ще багатьох циклів їх випробування та при потребі відновлювались від-

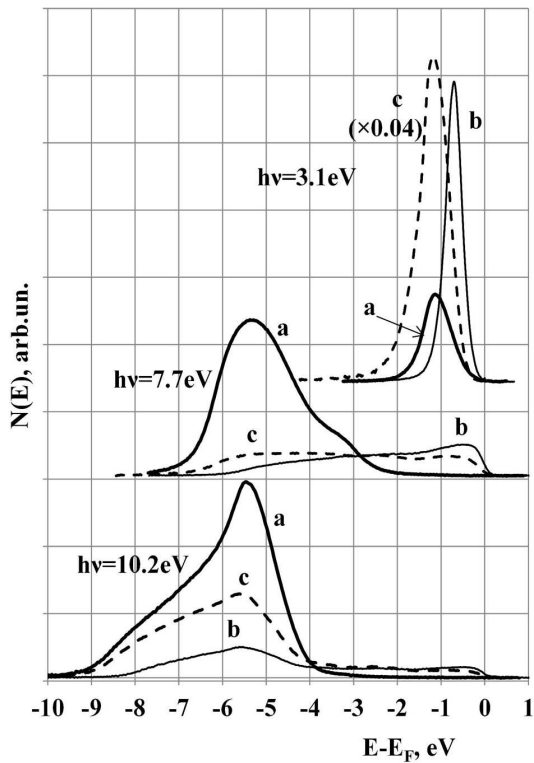


Рис. 2. ФЕС поверхні Si-Gd-O для $h\nu = 10,2$ еВ, $7,7$ еВ та $h\nu = 3,1$ еВ: *a* — вихідний відпалений зразок Si-Gd-O; *b* — після нанесення 1 МШ Gd; *c* — після експозиції ≈ 10 L в атомарному кисні

палом при 600°C . Товщина утвореного на поверхні шару Gd_2O_3 оцінювалась нами ≈ 15 нм. Ефектив, зумовлених накопиченням електричного заряду в окисленому шарі Gd, ми не спостерігали.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Залежно від способу впливу на властивості початкового фотокатода наші дослідження можна розділити на дві групи. У першій групі досліджень властивості катода змінювались під дією додатково нанесених моношарів атомів Gd та адсорбції атомів кисню, тоді як у другій групі досліджень вони змінювались під дією іонів Ag з енергією 800 еВ та адсорбції атомів водню. На рис. 2 наведені типові ФЕС початкового фотокатода, які збуджувались фотонами із енергіями $h\nu = 10,2$ еВ, $h\nu = 7,7$ еВ і $h\nu = 3,1$ еВ, відповідно. Згідно з енергетичною схемою (рис. 1), енергії квантів

$h\nu = 10,2$ еВ і $7,7$ еВ достатньо для збудження фотоелектронів як із станів забороненої зони, так і з станів валентної зони окисленого шару Gd. При $h\nu = 10,2$ еВ і $7,7$ еВ насамперед виділяється широкий інтенсивний максимум ФЕС при енергії зв'язку $\approx 5,5$ еВ, зумовлений збудженням фотоелектронів із станів O2p валентної зони оксиду гадолінію [8–10, 16]. В діапазонах енергії зв'язку (0–3) еВ для $h\nu = 10,2$ еВ і (0–2) еВ для $h\nu = 7,7$ еВ, інтенсивність ФЕС незначна, що зумовлено значно меншою густиною станів в забороненій зоні Gd_2O_3 в порівнянні з його валентною зоною. Кванти з меншою енергією $h\nu = 3,1$ еВ, коли $E_g > h\nu > (E_g/2)$, збуджують ФЕС зовсім іншого вигляду. На ФЕС впритул до E_F спостерігається максимум у вигляді гаусіана з напівшириною рівною $\approx 0,8$ еВ. У цьому випадку фотоелектрони збуджуються із заповнених дефектних станів, розташованих в забороненій зоні поблизу E_F . Відсутність реестрації максимуму ФЕС поблизу E_F при $h\nu = 10,2$ еВ і $7,7$ еВ зумовлена значно меншою інтенсивністю потоку цих квантів в порівнянні з інтенсивністю потоку квантів джерела з $h\nu = 3,1$ еВ. При $h\nu \approx 2,3$ еВ ($h\nu < (E_g/2)$) фотоефект не рееструвався при будь-яких значеннях роботи виходу.

Нанесення моношару (МШ) Gd на поверхню вихідного зразка змінює вигляд ФЕС (рис. 2, криві *b*): по-перше, їх низькоенергетичні краї зсуваються в напрямку до E_F , що вказує на збільшення роботи виходу від ≈ 1 еВ до $\approx 1,7$ еВ; по-друге, при $h\nu = 10,2$ еВ та $h\nu = 7,7$ еВ помітно збільшується інтенсивність ФЕС біля E_F та зменшується максимум фотоелектронів, збуджених із станів O2p оксиду гадолінію. Збільшення інтенсивності ФЕС поблизу E_F є ознакою металізації поверхні (Gd 5d6s електрони) [8], а зменшення максимуму O2p електронів зумовлено як екрануванням атомів кисню додатково нанесеними атомами Gd, так і збільшенням роботи виходу, що є результатом появи на поверхні неокислених атомів Gd. Незважаючи на збільшення роботи виходу після нанесення додаткового шару атомів Gd, інтенсивність ФЕС при $h\nu = 3,1$ еВ зростає приблизно вдвічі. Оскільки в цьому випадку ($E_g > h\nu > (E_g/2)$) збудження фотоелектронів відбувається з забороненої зони, то різке зростання фотоemisії може бути зумовлене значним збільшенням концентрації дефектів структури катода і відповідних локалізованих станів в забороненій зоні Gd_2O_3 .

На рис. 3 наведені оже-електронні спектри (ОЕС) початкового фотокатода Si-Gd-O (крива *a*) та після його змін внаслідок осадження 1 МШ Gd або обробки іонами Ag (криві *b* та *c*). В ОЕС початкового катода чітко видно такі лінії: 1 – окисленого гадолінію $Gd(N_{4,5}N_{6,7}O_{2,3})$, $Gd(N_3N_{4,5}N_{6,7})$ та $Gd(N_{4,5}N_{6,7}N_{6,7})$ (при $E = 110$ еВ, 128 еВ та 140 еВ, відповідно) [20], 2 – лінії частково окисленого Si (SiO_x при 68 еВ та 86 еВ) [21] та 3 – ледве помітну лінію LVV чистого Si при 92 еВ. Природа оже-лінії при 86 еВ може бути досить складною, бо при цій енергії може спостерігатись також оже-лінія $Gd(N_1N_{4,5}N_{4,5})$ [20]. Додатковий моношар атомів Gd приводить до збільшення інтенсивності LVV лінії чистого Si (крива *b* на рис. 3), що вказує на збільшення концентрації неокисленого Si в катоді. Крім того, зменшується інтенсивність оже-лінії $Gd(N_3N_{4,5}N_{6,7})$ при 128 еВ, що є результатом суперпозиції внесків фаз окисленого і неокисленого Gd [16] в приповерхневому шарі з товщиною, рівною глибині виходу цих оже електронів. Поява в ОЕС катода LVV лінії Si після нанесення додаткових атомів Gd дозволяє вважати, що вона зумовлена утворенням дефектів структури у приповерхневій області катода.

На рис. 2 (криві *c*) наведені зміни ФЕС для $h\nu > E_g$ (10,2 еВ і 7,7 еВ) після експозиції катода з додатковим 1 МШ Gd в атомарному кисні (10 Л). Після експозиції в кисні збільшуються енергетичні ширини ФЕС, що вказує на зменшення роботи виходу та збільшуються інтенсивності максимуму фотоелектронів, збуджених із O_{2p} станів оксиду гадолінію. Ми припускаємо, що зменшення роботи виходу зумовлюється частковим окисленням доданих атомів Gd і відповідним збільшенням концентрації диполів O-Gd. Зменшення роботи виходу супроводжується суттєвим збільшенням (майже на два порядки) інтенсивності ФЕС, збуджених біля порога фотоефекту фотонами з $h\nu = 3,1$ еВ. В цьому випадку збуджені фотоелектрони мають малі енергії й тому зменшення роботи виходу при адсорбції кисню суттєво збільшує ймовірність їхньої емісії у вакуум. Можливо, що адсорбція кисню дещо зменшує густину локалізованих об'ємних станів в забороненій зоні Gd_2O_3 , розташованих поблизу E_F , але фактор зменшення роботи виходу значно більше впливає на інтенсивність ФЕС.

На рис. 4 наведено приклад змін ФЕС при $h\nu = 7,7$ еВ та $h\nu = 3,1$ еВ, що відбуваються після

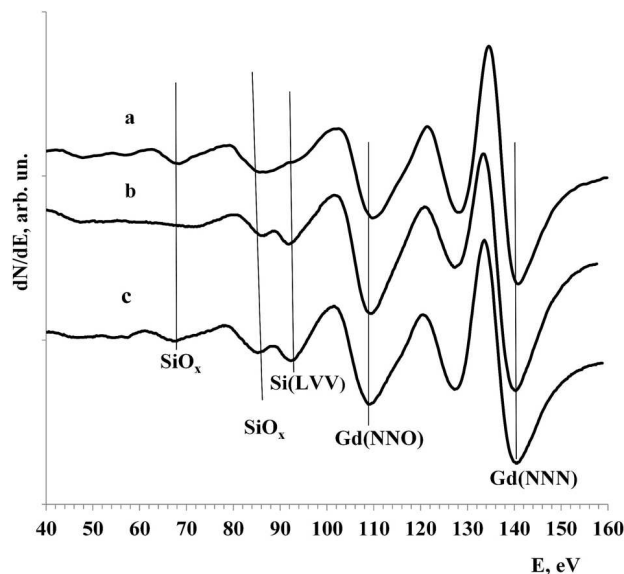


Рис. 3. ОЕС системи Si-Gd-O: *a* – вихідна поверхня; *b* – після напорошення 1 МШ Gd, *c* – після бомбардування вихідної поверхні іонами Ag

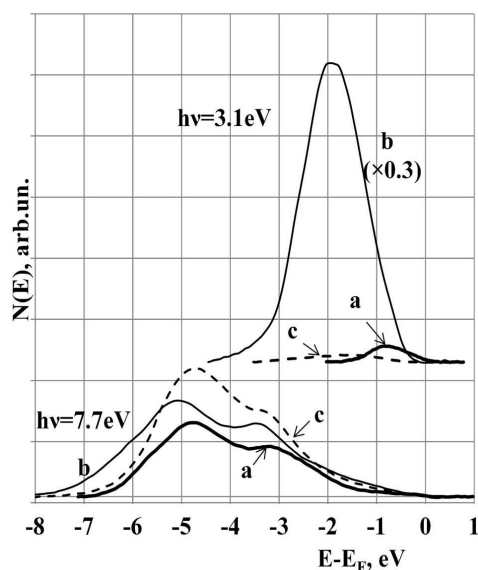


Рис. 4. ФЕС поверхні Si-Gd-O для $h\nu = 7,7$ еВ та $h\nu = 3,1$ еВ: *a* – вихідний відпалений зразок Si-Gd-O; *b* – після бомбардування іонами Ag; *c* – після наступної експозиції 50 Л в атомарному водні

бомбардування поверхні вихідного катода іонами Ag з енергією 800 еВ та дозою $5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$. Для експерименту з бомбардуванням іонами Ag використовувався зразок з дещо меншою товщиною ша-

ру окисленого Gd, ніж на зразку на який наносився додатковий шар Gd. ОЕС обох зразків виявились однаковими (рис 3, крива *a*), а ФЕС при $h\nu = 7,7$ еВ відрізнялись інтенсивністю особливості при енергії зв'язку $\approx 3,3$ еВ (рис. 2, рис. 4). Це зумовлено значно більшою глибиною виходу фотоелектронів, збуджених при $h\nu = 7,7$ еВ в порівнянні з оже-електронами з енергією 100–140 еВ [22]. Особливість ФЕС при енергії зв'язку $\approx 3,2$ еВ зумовлена атомами Si з перехідного шару між підкладкою Si та Gd₂O₃ [17]. З рис. 4 видно, що після бомбардування іонами Ag інтенсивність ФЕС при $h\nu = 7,7$ еВ незначно збільшується, без суттєвих якісних змін його форми. Має місце паралельний зсув характерних максимумів та низькоенергетичного краю ФЕС в бік від E_F (крива *b*), що вказує на зменшення роботи виходу за рахунок загину зон вниз. Однак для $h\nu = 3,1$ еВ, коли $E_g > h\nu > (E_g/2)$, інтенсивність ФЕС збільшується більш ніж на два порядки (рис. 4, крива *b*) та майже вдвічі збільшується її напівширина. Бомбардування іонами Ag також спричиняє появу LVV лінії Si в оже-спектрі (рис. 3, крива *c*), що може бути ознакою створення додаткових дефектів структури катода і відповідних ненасичених орбіталей у приповерхневій області катода.

Експозиція модифікованої іонами Ag поверхні Si-Gd-O в атомарному водні (50 Л) приводить до зсуву максимумів та низькоенергетичного краю ФЕС для $h\nu = 7,7$ еВ в напрямку E_F (крива *c* на рис. 4) до їх положення, що передувало бомбардуванню зразка іонами Ag. Це свідчить про ліквідацію зумовленого іонами Ag загину зон та збільшення роботи виходу до значення, характерного для вихідного зразка. Експозиція в атомарному водні значно зменшує інтенсивність ФЕС для $h\nu = 3,1$ еВ (крива *c* на рис. 4). Водень насичує обірвані зв'язки і таким чином зменшує концентрацію заповнених електронних станів у забороненій зоні. Аналогічні результати були отримані в [23] при дослідженні бомбардування поверхні алмазу іонами Ag з енергією 1000 еВ та дозою $\sim 10^{14}$ см⁻². Іони Ag створювали в приповерхневій області алмазних електродів заряджені дефектні стани і загиб зон вниз, про що свідчили зміни в ФЕС. Властивості поверхні легко відновлювались шляхом відпалу або гідрування.

Отримані результати досліджень відповідають нашій енергетичній схемі електронної структури

катода. Наведені на рис. 2 ФЕС для $h\nu = 10,2$ еВ і 7,7 еВ (криві *a*) відображають згортку внесків від зайнятих станів фази окисленого Gd (Gd₂O₃) початкового фотокатода, розташованих у валентній та забороненій зонах, та вільних станів, розташованих у зоні провідності Gd₂O₃. ФЕС при $h\nu = 3,1$ еВ (рис. 2, крива *a*) несе інформацію про локалізовані електронні стани, розташовані в забороненій зоні окисленого Gd, і вільні стани фази окисленого Gd, розташовані вище рівня вакуума. Локалізовані електронні стани в забороненій зоні Gd₂O₃ зумовлені дефектами структури катода. Після нанесення додаткового покриття атомів Gd на поверхню початкового фотокатода кількість дефектів в приповерхневій області катода значно збільшується. Це зумовлює значне збільшення густини локалізованих електронних станів у забороненій зоні Gd₂O₃ та інтенсивності ФЕС при $h\nu = 3,1$ еВ ($E_g > h\nu > (E_g/2)$). Важливою причиною збільшення концентрації дефектів структури може бути гіперактивність атомів Gd та зумовлена нею зерногранична дифузія атомів Si з кремнієвої підкладки на острівці Gd [24, 25]. Іншою причиною утворення додаткових дефектів структури може бути те, що нанесення хімічно активних атомів Gd на поверхню катода викликає екзотермічну реакцію між Gd та фазою окисленого Si. Внаслідок цієї реакції можуть утворюватись додаткові фази оксиду та силіциду Si, тобто нові структурні дефекти в матриці Gd₂O₃ [9, 26]. Після нанесення 1 МШ Gd ФЕС при $h\nu = 10,2$ еВ та 7,7 еВ (рис. 2, криві *b*) є суперпозицією відповідних ФЕС для фаз окисленого Gd, неокисленого Gd та силіциду Gd, кожна із яких несе інформацію про зайняті електронні стани цих фаз. ФЕС при $h\nu = 3,1$ еВ (рис. 2, крива *b*) не несе інформації про 5d6s стани фази чистого Gd, бо фотоелектрони, що збуджуються з цих станів, мають малі енергії й не можуть вийти у вакуум завдяки досить високій роботі виходу чистого Gd (3,1 еВ) [27]. Експозиція в кисні зменшує внески фаз чистого Gd та його силіциду, що зменшує роботу виходу поверхні катода внаслідок збільшення відносної кількості фази окисленого Gd в приповерхневій області. Розрахунки, проведені за допомогою програми SRIM-2008 [28], показали, що гальмівний шлях іонів Ag з енергією 800 еВ по нормалі до поверхні у Gd₂O₃ становить ≈ 23 А. Це означає, що радіаційні дефекти структури утворюються іонами Ag в об'є-

мі зразка на всьому шляху гальмування іонів [29]. Це дозволяє вважати, що бомбардування іонами Ag катода збільшує кількість дефектів структури в його об'ємі і відповідну кількість локалізованих об'ємних станів. Збільшення дефектів структури за рахунок появи радіаційних дефектів значно збільшує інтенсивність ФЕС при $h\nu = 3,1$ eV, коли $E_g > h\nu > (E_g/2)$ (рис. 4). Насичення обірваних зв'язків на дефектах структури атомарним воднем зменшує інтенсивність ФЕС при $h\nu = 3,1$ eV до значень, менших від значень, характерних для початкового фотокатода. Звідси випливає, що бомбардування іонами Ag поверхні катода Si-Gd-O та її експозиція в атомарному водні може використовуватись для керування спектральними властивостями цього катода.

Із проведених досліджень випливає, що властивості Si-Gd-O катода значною мірою залежать від концентрації електронних станів, зумовлених дефектами структури. Природа дефектів структури катода, які утворюються під дією моноатомних шарів атомів гадолінію та іонів аргону, ще потребує додаткових досліджень. Але той факт, що їх концентрація збільшується при збільшенні LVV оже-лінії неокисленого Si, вказує на важливу роль дефектів структури, зумовлених атомами Si. Тому не виключено, що до складу катода входить силікат $Gd_2Si_2O_7$ або суміш $Gd_2Si_2O_7$, Gd_2O_3 та Gd_xSi_y [8, 9]. Таке припущення потребує проведення подальших досліджень із застосуванням більш досконалих методів дослідження структури й складу катода та його поверхні.

4. Висновки

Проведено дослідження змін властивостей фотокатода Si-Gd-O (шар Gd_2O_3 на поверхні Si), що відбуваються під впливом додаткових моноатомних шарів Gd та іонів Ag. Встановлено, що після нанесення додаткового покриття атомів Gd на поверхню початкового фотокатода та після її бомбардування іонами Ag кількість дефектів в приповерхневій області катода значно збільшується. Це зумовлює значне збільшення густини локалізованих електронних станів в забороненій зоні Gd_2O_3 та інтенсивності ФЕС при $h\nu = 3,1$ eV ($E_g > h\nu > (E_g/2)$). Утворені дефекти можуть бути обумовлені обірваними орбіталями атомів Si в приповерхневій області катода. Підтверджена мо-

жливність використання запропонованої енергетичної схеми фотокатода для якісного аналізу його властивостей. Для подальшого удосконалення таких катодів надзвичайно важливим є дослідження їх структури, ролі кремнієвої підкладки та кількісне визначення емісійних характеристик. Але стабільність фотокатода та легкість його відновлення дозволяє сподіватись на його використання після подальшого вдосконалення.

1. Р.Л. Белл. *Эмиттеры с отрицательным электронным средством* (Энергия, 1978).
2. Н.А. Соболева. Новый класс электронных эмиттеров. *УФН* **111**, 331 (1973).
3. L.N. Dinh, W. McLean, M.A. Schilbach, M. Balooch. Synthesis and characterization of Si/Cs/O nanocluster thin films with negative electron affinity. *Phys. Rev. B* **59** (23), 15513 (1999).
4. C.Y. Su, W.E. Spicer, I. Lindau. Photoelectron spectroscopic determination of the structure of (Cs, O) activated GaAs (110) surfaces. *J. Appl. Phys.* **54** (3), 1413 (1983).
5. Lihui Guo, Hou Xun. Analysis of photoelectron emission of transmission-mode NEA GaAs photocathodes. *J. Phys. D* **22**, 348 (1989).
6. L. Diederich, O.M. Kuttel, P. Aebi, L. Schlapbach. Electron affinity and work function of differently oriented and doped diamond surfaces determined by photoelectron spectroscopy. *Surf. Sci.* **418**, 219 (1998).
7. Zhang Jun-Ju, Chang Ben-Kang, Fu Xiao-Qian, Du Yu-Jie, Li Biao *et al.* Influence of cesium on the stability of GaAs photocatode. *Chin. Phys. B* **20**, 087902 (2011).
8. W.A. Henle, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, R. Cimino, W. Braun *et al.* Reactions at the Gd-Si(111)7×7 interface: Promotion of Si oxidation. *Phys. Rev. B* **42** (17), 11073 (1990).
9. R. Hofmann, W.A. Henle, H. Ofner, M.G. Ramsey, F.P. Netzer *et al.* Physical and chemical effects at rare-earth-metal SiO₂-Si structures. *Phys. Rev. B* **47**, 10407 (1993).
10. K. Wandelt, C.R. Brundle. The interaction of oxygen with gadolinium: UPS and XPS studies. *Surf. Sci.* **157**, 162 (1985).
11. R.I.R. Blyth, C. Searle, N. Tucker, R.G. White, T.K. Johal *et al.* Molecular adsorption on the (0001) surfaces of rare-earth metals. *Phys. Rev. B* **68**, 205404 (2003).
12. M. Cahay, P. Boolchand, S.B. Fairchild, L. Grazulis, P.T. Murray *et al.* Review Article: Rare-earth monosulfides as durable and efficient cold cathodes. *J. Vac. Sci. Technol. B* **29** (6), 06F602 (2011).
13. O. Erikson, M. Cahay, J.M. Wills. Negative electron affinity material: LaS on InP. *Phys. Rev. B* **65**, 033304 (2001).
14. М.Г. Находкін, М.І. Федорченко. Формування інтерфейсу Gd/Si(113). *Вісн., Сер. фіз.-мат. наук, Київський університет ім. Тараса Шевченка* **4**, 261 (2012).

15. М.Г. Находкін, М.І. Федорченко. Взаємодія Gd та O з поверхнею Si(113). *Вісн., Сер. фіз.-мат. наук, Київський університет ім. Тараса Шевченка* **1**, 239 (2014).
16. М.Г. Находкін, М.І. Федорченко. Взаємодія кисню та гадолінію з Si(100)2 × 1. Утворення системи з роботою виходу 1 еВ. *УФЖ* **60**, 97 (2015).
17. М.Г. Находкін, М.І. Федорченко. Фотоелектронна емісія катода Si-Gd-O. *УФЖ* **61**, 259 (2016).
18. Byoung-Chul Min, K. Motohashi, C. Lodder, R. Jansen. Tunable spin-tunnel contacts to silicon using low-work-function ferromagnets. *Nature Mater.* **5**, 817 (2006).
19. C.R. Abernathy, B.P. Gila, A.H. Onstine, S.J. Pearton, Jihyun Kim Jour *et al.* Progress in novel oxides for gate dielectrics and surface passivation of GaN/AlGaN heterostructure field effect transistors. *J. Semicond. Technol. Sci.* **3** (1), 13 (2003).
20. W. Farber, P. Braun. Oxygen exposure of Sm, Gd and Tb studied by Auger electron spectroscopy. *Surf. Sci.* **41**, 195 (1974).
21. P. Morgen, J.H. Onsgaard, S. Tougaard. Observation of changes in the electronic density of states at a Si (111) surface during adsorption of oxygen by Auger electron spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **34**, 488 (1979).
22. T.A. Carlson. *Photoelectron and Auger Spectroscopy* (Plenum Press, 1975) [ISBN: 978-1-4757-0120-3].
23. J.S. Foord, C.H. Goeting. Diamond electrodes modified by argon ion bombardment. *Phys. stat. sol. A* **201**(11), 2439 (2004).
24. R. Pretorius, J.M. Harris and M.A. Nicolet. Reaction of thin metal films with SiO₂ substrates. *Solid State Electron.* **21**, 667 (1978).
25. G. Molnar, G. Peto, E. Kotai, L. Guzzi. The oxidation of Gd_{0.95}SiO_{0.05} layers. *Vacuum* **41**, 1640 (1990).
26. B.A. Orlowski, B.J. Kowalski, E. Guzewicz, E. Lusakowska, V. Osinniyet *et al.* Microscopic (AFM) and resonant photoemission study of Gd/Si(111) interface. *Radiat. Phys. Chem.* **78**, S22 (2009).
27. M.V. Nikolic, S.M. Radic, V. Minic, M.M. Ristic. The dependence of the work function of rare earth metals on their electron structure. *Microelectron. J.* **27**, 93 (1996).
28. *Interaction of Ions with Matter* [http://www.srim.org].
29. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой*, под ред. Р. Берыша (Мир, 1984).

Одержано 31.07.17

P. V. Mel'nyk, M. G. Nakhodkin, M. I. Fedorchenko

INFLUENCE OF CHANGES IN DEFECT STATES ON THE PROPERTIES OF Si-Gd-O PHOTOCATHODE

S u m m a r y

Changes in the electronic and emission properties of a photocathode on the basis of a multilayered structure of oxidized Gd atoms (probably, Gd₂O₃) on the Si(100) substrate after the deposition of additional layers of Gd atoms onto its surface and the bombardment with Ar ions have been studied by the methods of photoelectron ($h\nu = 2.3\div 10.2$ eV) and Auger electron spectroscopies. The modifications of photocathode properties are found to depend on the defectness of the near-surface photocathode layer, being a result of the change in the concentration of localized electron states located in the energy gap of Gd₂O₃. It is shown that the bombardment of a Si-Gd-O cathode with Ar ions and its exposition to atomic hydrogen can be used to control its spectral and emission characteristics. A possibility to use the energy diagram proposed by us for the photocathode to qualitatively analyze its properties is confirmed.