

УДК 538.915

ЗАКРЕПЛЕНИЕ УРОВНЯ ФЕРМИ НА ОКИСЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ (110) ПОЛУПРОВОДНИКОВ АIII-Sb

© 2023 г. П. А. Алексеев^{1, *}, А. Н. Смирнов¹, В. А. Шаров¹, Б. Р. Бородин¹, Е. В. Куницына¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: prokhor@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Изучены особенности закрепления уровня Ферми на окисленной (110) поверхности полупроводников АIII-Sb (GaSb , $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$, $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$). Показано, что уровень Ферми закрепляется на расстоянии 4.65 ± 0.1 эВ от уровня вакуума. Для фотоокисленной поверхности $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ и $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ показано наличие Sb. Формирование Sb на поверхности в результате более быстрого окисления элементов III-группы приводит к закреплению уровня Ферми на одном расстоянии от уровня вакуума в III-Sb соединениях.

DOI: 10.31857/S0367676523701430, EDN: VLLSLD

В атмосферных условиях на поверхности полупроводников АIIIВ (III–V) образуется слой естественного оксида. При этом происходит изменение спектра и плотности поверхностных электронных состояний. Увеличение плотности поверхностных состояний приводит к закреплению (пиннингу) уровня Ферми на поверхности. Например, на сколотой в условиях сверхвысокого вакуума поверхности (110) GaAs пиннинг уровня Ферми отсутствует. Однако при окислении поверхности происходит закрепление уровня Ферми примерно в середине запрещенной зоны. Ранее нами было показано, что при окислении III-As (GaAs , InAs , InGaAs , AlGaAs) полупроводников вследствие более активного окисления элементов III-группы, на границе слоя естественного оксида и полупроводникового кристалла образуется элементарный мышьяк [1]. Это приводит к одинаковому закреплению уровня Ферми в III-As полупроводниках относительно уровня вакуума (4.8 ± 0.1 эВ). Данное явление позволяет использовать модель эффективной работы выхода при описании электронных процессов на поверхности и на границе металл/полупроводник [2]. При этом в InAs уровень Ферми закрепляется в зоне проводимости [3], а в GaAs — примерно в середине запрещенной зоны [4].

Поверхность (110), как правило, является рабочим зеркалом полупроводниковых лазеров, а также областью выхода р-п перехода различных транзисторных и диодных гетероструктур, поэтому закрепление уровня Ферми на такой поверх-

ности определяет величину токов утечки и другие нежелательные для приборов явления, такие как электрический пробой [5]. Несмотря на активное использование полупроводников III-Sb в приборных гетероструктурах для ИК оптоэлектроники, закрепление уровня Ферми на поверхности (110) таких соединений практически не изучено. Для GaSb р- и n-типа проводимости было показано, что при окислении либо нанесении на поверхность металлов уровень Ферми закрепляется на расстоянии 0.1 ± 0.1 эВ выше потолка валентной зоны [4]. Для тройных и четверных твердых растворов III-Sb данный вопрос не исследован.

Целью работы является определение положения закрепления уровня Ферми на окисленной поверхности (110) различных III-Sb соединений, а также выявление механизма, определяющего положение закрепления.

Исследовались образцы, представляющие собой сколы различных гетероструктур, выращенных на (100) подложках р- или n-GaSb. На р-GaSb был получен n-слой $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$, а на n-GaSb — гетероструктура $\text{n-Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}/\text{p-Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$. Такие структуры используются для создания фотодиодов, и их параметры представлены в работе [6]. После скалывания структуры выдерживались в течение суток в атмосферных условиях для образования оксида на (110) поверхности скола. Исследование поверхности сколов структур производилось методом градиентной Кельвин-зонд микроскопии (ГКЗМ) [7]. Данный метод позволяет измерять разность работ вы-

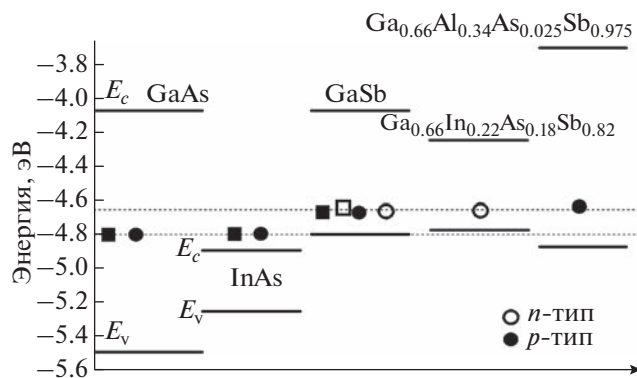


Рис. 1. Зонные диаграммы и значения работы выхода с окисленной (110) поверхности для GaAs, InAs, GaSb, $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$, $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$. Значения дна зоны проводимости (E_c) и потолка валентной зоны (E_v) отсчитаны от уровня вакуума. Квадратными метками показаны известные из литературы значения [3, 4], круглыми измеренные в ходе эксперимента. Закрашенные символы соответствуют полупроводнику p -типа, открытые — полупроводнику n -типа.

хода между зондом и поверхностью с латеральным разрешением, не более 100 нм, что значительно меньше толщин слоев гетероструктуры, где толщина каждого слоя превышает 1 мкм. Для определения работы выхода III-Sb соединений методом ГКЗМ необходимо определить работу выхода зонда с помощью образца с известной работой выхода. В качестве таких образцов использовались окисленные (110) сколы n -GaAs и n -InAs, поскольку ранее было показано, что работа выхода таких поверхностей составляет 4.8 эВ [1, 3, 4]. Исследования выполнялись на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Aura (NT-MDT, Russia) в вакуумных условиях (10^{-5} бар) с использованием зондов NSG10/Pt (NT-MDT) с проводящим Pt-покрытием. На рис. 1 представлены данные с измеренными работами выхода для n - и p -GaSb, а также для слоев n - $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ / p - $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$. Для сравнения также приведены результаты измерений (110) поверхности GaAs и InAs, и известные литературные данные для GaSb [4], InAs [3], GaAs [4]. Кроме того, на рисунке показаны значения дна зоны проводимости E_c и потолка валентной зоны E_v .

Из рис. 1 следует, что значения работы выхода для окисленной (110) поверхности III-Sb соединений находятся в области 4.65 ± 0.1 эВ. Важно отметить, что измеренная работа выхода для GaSb близка к известным литературным данным (квадраты на рис. 1) [4]. Более того, для четверных твердых растворов III-Sb работа выхода принимает значения, близкие к работе выхода GaSb. Данное наблюдение позволяет предположить,

что для поверхностей III-Sb, как и для поверхностей III-As также применима модель эффективной работы выхода и уровень Ферми на поверхности закрепляется на одном расстоянии от уровня вакуума.

Для выявления механизма, приводящего к закреплению уровня Ферми на поверхности III-Sb были выполнены исследования образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Для этих экспериментов использовался спектрометр LabRAM HREvo UV-VIS-NIR-Open (Horiba, Lille, France), оснащенный конфокальным микроскопом. Возбуждение спектров КРС проводилось с помощью Nd:YAG-лазера (Oxxius, France) с непрерывным излучением на длине волны $\lambda = 532$ нм (2.33 эВ). На поверхности образца луч лазера фокусировался с использованием объектива Olympus 100 $\times$ ($NA = 0.9$) в пятно диаметром ~ 1 мкм. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности образцов (p_{ex}) была ~ 5 и ~ 500 кВт/см 2 . Спектры регистрировались с помощью кремниевой ПЗС матрицы.

Спектроскопия КРС показала себя эффективным методом при химическом анализе окисленной поверхности III-As и позволила выявить образование элементарного мышьяка при окислении поверхности. Важно отметить, что в тройных растворах, содержащих Al или In, окисление происходит более интенсивно [1]. Также толщина окисла может быть увеличена методом фотоокисления при воздействии высокоинтенсивным лазерным излучением [8]. Для увеличения толщины оксида поверхность подвергалась лазерному воздействию в течение 10 мин с мощностью лазера 4 мВт ($p_{ex} \sim 500$ кВт/см 2). На рис. 2 представлены спектры, полученные в геометрии обратного рассеяния при мощности 40 мкВт ($p_{ex} \sim 5$ кВт/см 2) до и после фотоокисления для соединений $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ (рис. 2а) и $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ (рис. 2б). Также были выполнены КРС исследования GaSb, однако в спектрах наблюдались только линии в области 225 и 234 см $^{-1}$, соответствующие литературным значениям для GaSb [9]. Так как выраженного влияния фотоокисления на GaSb не было обнаружено, то данные спектры не представлены.

В спектрах КРС четверного твердого раствора III-Sb до фотоокисления (сплошная линия) видны пики в области 228 и 246 см $^{-1}$ которые можно приписать $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ (GaSb like). На спектрах КРС $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ (рис. 2б) наблюдаются пики в области 228 и 323 см $^{-1}$, которые можно приписать модам подрешеток GaSb и AlSb, соответственно [10]. Важно отметить, что для обоих образцов после фотоокисления в спектрах КРС появились линии в области 116 и 150 см $^{-1}$, которые можно соотнести с E_g и A_{1g} модами Sb со-

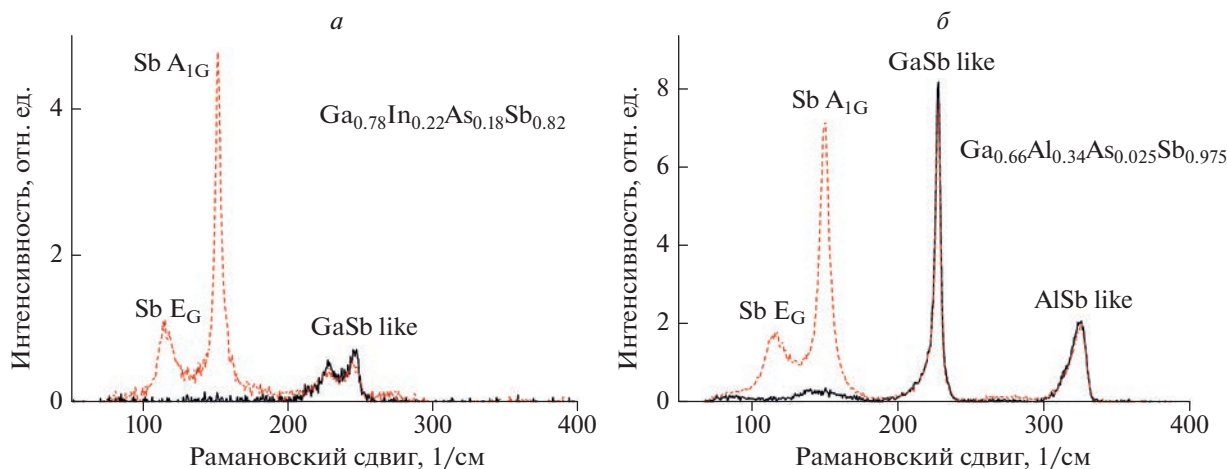


Рис. 2. Спектры КРС для $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ (а) и $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ (б) до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) фотоокисления.

ответственно [11]. При фотоокислении GaSb данные линии не возникают, вероятно, вследствие большей стабильности соединения, и для их проявления необходима большая интенсивность лазерного излучения. Также важно учитывать, что для проявления в спектрах КРС количество Sb должно быть существенным и превышать несколько монослоев, по аналогии с соединениями III-As [1]. Наличие в спектрах КРС окисленных III-Sb соединений линий, соответствующих элементарной Sb, указывает на сходство процессов окисления соединений III-Sb и III-As. Действительно, вследствие более быстрого окисления элементов III группы, на поверхности остаются элементарные As или Sb [11]. Поскольку для окисленной III-Sb работа выхода, так же, как и для III-As, принимает одинаковые значения в области 4.65 ± 0.1 эВ, то логично предположить, что Sb, образующаяся при окислении поверхности и является причиной закрепления уровня Ферми на поверхности III-Sb соединений. В качестве дополнительного подтверждения определяющего влияния Sb на работу выхода окисленных III-Sb соединений следует сравнить полученные значения работы выхода с известными значениями работы выхода для объемной Sb [12]. Данные значения, составляющие 4.7 эВ для поверхности (100) и 4.55 эВ для аморфной Sb близки к значениям работы выхода, полученным в данной работе.

Стоит отметить, что одинаковое закрепление уровня Ферми относительно уровня вакуума также предсказывает модель поверхностных состояний, обусловленных разупорядочением (DIGS — модель) [13]. Согласно данной модели, уровень Ферми закрепляется на расстоянии 100 ± 100 мэВ выше потолка валентной зоны Ge (5.0 эВ относительно уровня вакуума). При этом данное положение закрепления относительно уровня вакуума

также должно быть верным и для Si, III-As, III-P, III-Sb. В качестве подтверждения зависимости плотности поверхностных состояний от степени разупорядочения поверхности в работе были приведены данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) окисленных поверхностей. Важно отметить, что при окислении поверхности III-V полупроводников, помимо образования не окисленных элементов V группы (модель эффективной работы выхода), происходит разупорядочение поверхности (модель DIGS). Вместе с тем модель эффективной работы выхода для GaP предсказывает низкую плотность поверхностных состояний вследствие того, что при окислении поверхности, также происходит окисление фосфора [14]. Недавнее исследование работы выхода окисленной GaP/GaPAs нанопроводов с аксиальным гетеропереходом показало изменение работы выхода амплитудой до 600 мэВ между областями GaP и GaPAs [15], что противоречит модели DIGS. При этом данные ПЭМ в различных участках поверхности подтверждали высокий уровень разупорядочения на границе с поверхностным оксидом. Это указывает на предпочтительное использование модели эффективной работы выхода.

Таким образом, методом градиентной Кельвин-зонд микроскопии исследована работа выхода окисленной (110) поверхности III-Sb полупроводников. Изучены поверхности $p\text{-GaSb}$, $p\text{-Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ а также $n\text{-GaSb}$, $n\text{-Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$. Показано, что на поверхности данных соединений уровень Ферми закрепляется на одинаковом расстоянии от уровня вакуума, и работа выхода составляет 4.65 ± 0.1 эВ. Методом комбинационного рассеяния света исследованы образцы до и после фотоокисления интенсивным лазерным излучением. Для

$\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ и $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ после фотоокисления в спектрах КРС обнаружено появление линий, соответствующих элементарной Sb. Данное наблюдение позволяет предположить, что при окислении поверхности III-Sb окисление элементов III группы происходит более интенсивно, что приводит к образованию Sb, которая закрепляет уровень Ферми.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00121).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alekseev P.A., Dunaevskiy M.S., Cirlin G.E. et al. // *Nanotechnology*. 2018. V. 29. Art. No. 314003.
2. Woodall J., Freeouf J. // *J. Vacuum. Sci. Technol.* 1981. V. 19. P. 794.
3. Baier H.-U., Koenders L., Mönch W. // *Solid State Comm.* 1986. V. 58. P. 327.
4. Spicer W. E., Lindau I., Skeath P. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 44. P. 420.
5. Marozas B., Hughes W., Du X. et al. // *Opt. Mater. Express*. 2018. V. 8. P. 1419.
6. Andreev I., Il'inskaya N., Kunitsyna E. et al. // *Semiconductors*. 2013. V. 37. P. 949.
7. Dunaevskiy M., Alekseev P., Girard P. et al. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. Art. No. 064112.
8. Alekseev P., Dunaevskiy M., Kirilenko D. et al. // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. Art. No. 074302.
9. Su Y., Gan K., Hwang J., Tyan S. // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 68. P. 5584.
10. Haines M., Kerr T., Newstead S., Kirby P. // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 65. P. 1942.
11. Schwartz G., Gualtieri G., Griffiths J. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1980. V. 127. P. 2488.
12. Michaelson H.B. // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. P. 4729.
13. Hasegawa H., Hideo O. // *J. Vacuum. Sci. Technol. B.* 1986. V. 4. P. 1130.
14. Freeouf J., Woodall J. // *Appl. Phys. Lett.* 1981. V. 39. P. 727.
15. Sharov V., Alekseev P., Fedorov V. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 563. Art. No. 150018.

Fermi level pinning on the (110) oxidized surface of AIII-Sb semiconductors

P. A. Alekseev^{a,*}, A. N. Smirnov^a, V. A. Sharov^a, B. R. Borodin^a, E. V. Kunitsyna^a

^a*Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, 194021 Russia*

*e-mail: prokhor@mail.ioffe.ru

Pinning of the Fermi level on the oxidized (110) surface of AIII-Sb semiconductors (GaSb , $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$, $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$) was studied. It is shown that the Fermi level is pinned at 4.65 ± 0.1 eV from the vacuum level. The presence of Sb was shown for the photooxidized $\text{Ga}_{0.78}\text{In}_{0.22}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$ and $\text{Ga}_{0.66}\text{Al}_{0.34}\text{As}_{0.025}\text{Sb}_{0.975}$ surfaces. The formation of Sb on the surface because of faster oxidation of group III elements results in pinning of the Fermi level at the same distance from the vacuum level in III-Sb compounds.