

07;08;13

## Проводимость наноконтакта к $A^{III}As$ - и $A^{III}Sb$ -полупроводникам со слоем естественного оксида

© П.А. Алексеев<sup>1</sup>, Е.В. Куницына<sup>1</sup>, В.С. Сунцова<sup>1</sup>, А.Н. Баранов<sup>2</sup>, В.В. Романов<sup>1</sup>, К.Д. Моисеев<sup>1</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Institute of Electronics and Systems, University of Montpellier, CNRS/Université, Montpellier, France

E-mail: nproхer@gmail.com

Поступило в Редакцию 7 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 14 февраля 2024 г.

Принято к публикации 9 марта 2024 г.

Исследованы поверхностные электронные явления в полупроводниках  $A^{III}B^V$  ( $A^{III}As$  и  $A^{III}Sb$ ) со слоем естественного оксида методами сканирующей зондовой микроскопии. Методом Кельвин-зонд-микроскопии показано, что работа выхода полупроводника определяется работой выхода образующегося при окислении приповерхностного слоя элемента V группы (As, Sb). Измерение вольт-амперных характеристик методом проводящей атомно-силовой микроскопии выявило, что проводимость в области точечного наноконтакта определяется сопротивлением растекания и величиной приповерхностного изгиба зон, зависящими от положения уровня Ферми в объеме полупроводника и работы выхода приповерхностного слоя.

**Ключевые слова:** полупроводники  $A^{III}B^V$ , антимониды, арсениды, поверхностный оксид, сопротивление растекания, сканирующая зондовая микроскопия.

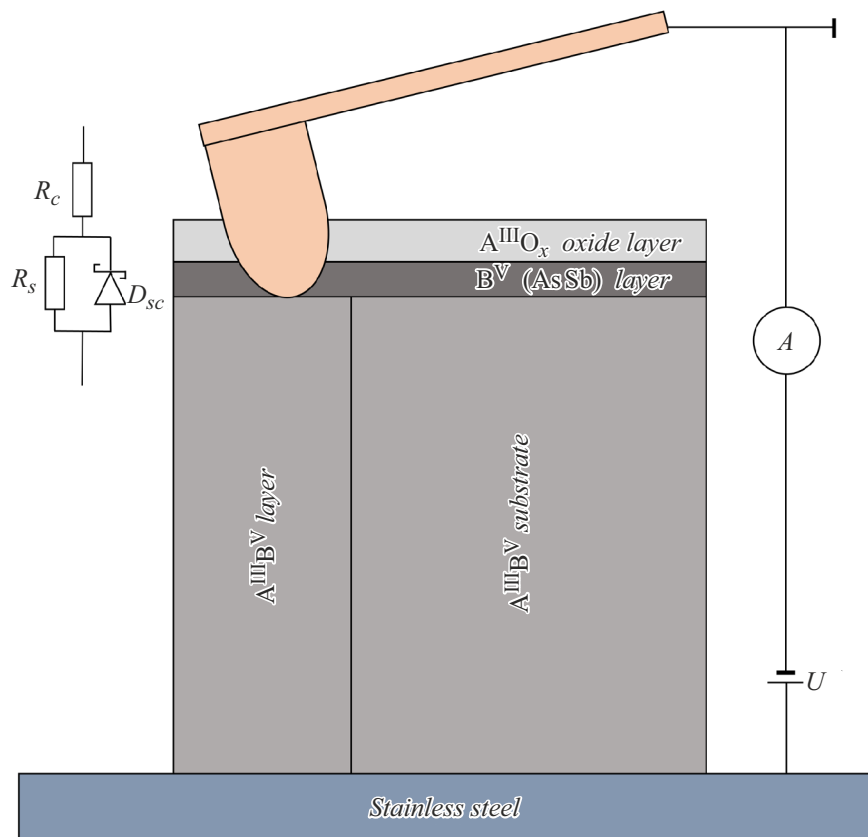
DOI: 10.61011/PJTF.2024.11.57910.19830

Полупроводники  $A^{III}B^V$  используются для создания электронных и оптоэлектронных приборов, при этом соединения  $A^{III}As$  и  $A^{III}Sb$  применяются в приборах видимого и инфракрасного диапазонов. Эффективность диодных полупроводниковых структур во многом зависит от величины токов утечки при приложении обратного смещения. Одним из основных каналов утечки является поверхность [1]. Механизм возникновения поверхностной проводимости не исследован в полной мере. Наличие поверхностной проводимости позволяет создавать омические контакты к полупроводниковым материалам. Например, в  $n$ - и  $p$ -InAs вследствие высокой плотности поверхностных электронных состояний в зоне проводимости происходит закрепление (пиннинг) уровня Ферми. Закрепление уровня Ферми в зоне проводимости приводит к возникновению поверхностного канала проводимости, при этом металлический контакт к такой поверхности является омическим и не зависит от работы выхода металла [2]. В GaSb уровень Ферми на поверхности закрепляется близко к потолку валентной зоны, поэтому высота барьера Шоттки для  $p$ -GaSb существенно ниже, чем для  $n$ -GaSb [3].

Недавно для  $A^{III}As$ -соединений было показано, что при образовании поверхностного естественного оксида на границе с полупроводниковым кристаллом образуется слой As [4]. Данный слой является источником поверхностных электронных состояний, и для описания закрепления уровня Ферми на поверхности применима модель эффективной работы выхода [5]. При этом данный слой обладает высокой проводимостью, и поскольку работа выхода As меньше величины электронного сродства в InAs, энергетический барьер между слоем As и

полупроводником отсутствует. Это объясняет омичность контактов и высокую поверхностную проводимость. При увеличении концентрации Al или Ga в тройных растворах AlInAs или InGaAs электронное дно зоны проводимости (электронное сродство) смещается выше значения, соответствующего работе выхода слоя As, формируется приповерхностная область пространственного заряда (ОПЗ), и контакт к полупроводнику становится выпрямляющим [6]. Ранее нами было показано, что в  $A^{III}Sb$ -соединениях при образовании естественного оксида по аналогии с арсенидами происходит образование слоя Sb на границе с кристаллом. Было показано, что работа выхода различных  $A^{III}Sb$ -соединений определяется работой выхода Sb [7]. Таким образом, для  $A^{III}Sb$ - и  $A^{III}As$ -соединений можно использовать модель эффективной работы выхода [5], и величина приповерхностного изгиба зон в области металлического контакта определяется не работой выхода металла, а соотношением положения уровня Ферми в объеме полупроводника и работы выхода слоя атомарного Sb [8] или As.

В процессе продолжающейся миниатюризации полупроводниковых приборов происходит увеличение соотношения поверхность/объем, и электронные поверхностные явления становятся преобладающими. При этом размеры контактов к таким приборам сокращаются до наномасштабов. Цель настоящей работы — исследовать проводимость наноконтакта к различным  $A^{III}Sb$ - и  $A^{III}As$ -полупроводникам со слоем естественного оксида и установить взаимосвязь проводимости с работой выхода полупроводника.



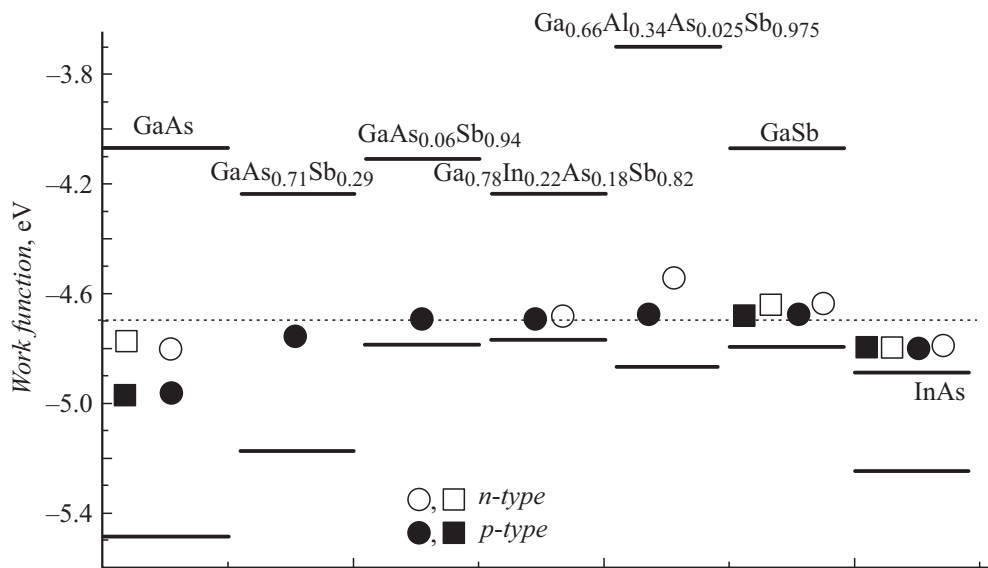
**Рис. 1.** Схема измерения локальных ВАХ с помощью проводящей атомно-силовой микроскопии на поверхности скола гетероструктуры со слоем оксида и проводящим слоем элемента V группы на границе с полупроводником. Слева показана эквивалентная электрическая схема.

Исследование проводилось методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Работа выхода определялась методом Кельвин-зонд-микроскопии, при этом в качестве эталона использовалась поверхность высокоориентированного пиролитического графита с известной работой выхода [4,7]. Использовались зонды NSG30/Pt (NT-MDT, Россия) с проводящим Pt-покрытием. Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) использовались зонды DCP30 (NT-MDT, Россия) с проводящим покрытием из высоколегированного бором алмаза. Зонды имели радиус кривизны острия 100 nm. Для измерения ВАХ на поверхности со слоем плохопроводящего естественного оксида необходимо механическое прокалывание оксида зондом. Для достижения этих целей сила нажима зонда на поверхность составляла  $\sim 3 \mu\text{N}$  [9].

Исследовались приборные  $A^{III}Sb$ - и  $A^{III}As$ -гетероструктуры. Для исследований производилось раскалывание подложки с выращенными на ней слоями. После раскалывания структуры выдерживались в атмосферных условиях в течение суток для образования поверхностного оксида. Затем структуры с помощью проводящего клея крепились к держателю из нержавеющей стали так, чтобы поверхность скола (110) была горизонтальна (рис. 1).

Важно отметить, что каждый слой имел электрический контакт с держателем. Поверхность скола исследовалась методами СЗМ. Поскольку толщины слоев в гетероструктуре превышали  $1 \mu\text{m}$ , с помощью зонда можно измерять ВАХ и поверхностный потенциал каждого отдельного слоя (см. схему эксперимента на рис. 1). Исследуемые образцы, их состав, тип и уровень легирования представлены в таблице.

На рис. 2 представлены зонные диаграммы [10] и значения работы выхода и краев запрещенной зоны для различных полупроводниковых соединений. Кружками представлены измеренные в настоящей работе значения, а квадратами — известные из литературы. Из рисунка следует, что работа выхода согласуется с ранее полученными значениями  $4.85 \pm 0.15 \text{ eV}$  для  $A^{III}As$  [4] и  $4.65 \pm 0.10 \text{ eV}$  для  $A^{III}Sb$  [7]. При этом для полупроводников  $n$ -типа значения работы выхода, как правило, меньше, чем для полупроводников  $p$ -типа, и с увеличением ширины запрещенной зоны указанная разница также увеличивается и достигает  $0.2 \text{ eV}$  [11]. По-видимому, это обусловлено малой толщиной приповерхностного слоя элемента V группы и неполным экранированием положения уровня Ферми в объеме легированного полупроводника. Интересно отметить, что работа выхода



**Рис. 2.** Значения работы выхода и зонные диаграммы [10] различных  $A^{III}Sb$ - и  $A^{III}As$ -полупроводников. Кружки соответствуют измеренным в настоящей работе значениям, квадраты — литературным данным [2,11]. Темные символы соответствуют  $p$ -типу, светлые —  $n$ -типу.

$GaAs_{0.71}Sb_{0.29}$  находится между значениями для  $p$ -GaAs и  $p$ -GaSb, что, вероятно, объясняется работой выхода слоя AsSb.

На рис. 3 приведены ВАХ, измеренные для различных  $A^{III}Sb$ - и  $A^{III}As$ -полупроводников. Данные представлены для значений тока, не превышающих  $1 \mu A$ . При больших значениях тока возможен существенный разогрев области наноконтакта, затрудняющий корректную интерпретацию экспериментальных данных. Следует отметить, что ВАХ для  $p$ -GaSb,  $p$ -GaAs<sub>0.06</sub>Sb<sub>0.94</sub>,  $p$ -Ga<sub>0.78</sub>In<sub>0.22</sub>As<sub>0.18</sub>Sb<sub>0.82</sub>, InAs, а также для пленки Au толщиной 100 nm (для сравнения) демонстрировали линейную зависимость с наклоном, соответствующим сопротивлению в диапазоне 8–20 kΩ. Данное сопротивление является сопротивлением точечного контакта ( $R_c$ ). Изменение площади контакта вследствие различий в шероховатости поверхности полупроводника, а также толщины оксида приводит к изменениям величины сопротивления контакта. С учетом радиуса кривизны зонда контактное сопротивление не превышает  $2 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot cm^{-2}$ , что соответствует сопротивлению омических микро- и макроконтатов [12]. Таким образом, для относительно узкозонных  $A^{III}Sb$ -полупроводников  $p$ -типа проводимости контакт является омическим. Данное явление можно объяснить, обратившись к зонным диаграммам (рис. 2) и электрической схеме (рис. 1). При создании механического контакта к полупроводнику с проводящим слоем элемента V группы в цепи можно выделить три основных составляющих: сопротивление точечного контакта ( $R_c$ ), сопротивление растекания ( $R_s$ ) и диод Шоттки ( $D_{sc}$ ). Сопротивление растекания определяется удельной проводимостью полупроводника и площадью контакта. При

этом эффективная площадь контакта может превышать площадь контакта между зондом и поверхностью вследствие проводимости поверхностного слоя. Также важно отметить, что удельная проводимость полупроводника зависит от величины приповерхностного изгиба зон. При формировании аккумуляционного слоя проводимость увеличивается, а при формировании ОПЗ уменьшается.

Прямое или обратное включение барьера Шоттки зависит от типа проводимости полупроводника. Дифференциальное сопротивление диода Шоттки зависит от параметров приповерхностной ОПЗ, которые определяются разностью между положением уровня Ферми в объеме полупроводника и на поверхности (работой выхода поверхностного слоя элемента V группы), уровнем легирования и подвижностью носителей заряда. Действительно, работа выхода на поверхности  $A^{III}Sb$ -полупроводников  $p$ -типа близка к энергии уровня Ферми в объеме полупроводника. Таким образом, в данных полупроводниках практически отсутствует приповерхностный изгиб зон, что приводит к возникновению омического контакта.

При увеличении концентрации As или Al уровень Ферми в объеме полупроводника  $p$ -типа смещается ниже, что приводит к увеличению приповерхностного изгиба зон, и ВАХ становятся нелинейными. Так, в случае  $Ga_{0.66}Al_{0.34}As_{0.025}Sb_{0.975}$  наблюдается нелинейная ВАХ с сопротивлением утечки 2 MΩ. Для  $GaAs_{0.71}Sb_{0.29}$  ВАХ имеет выпрямляющий вид с сопротивлением растекания 5 GΩ. Дальнейшее увеличение приповерхностного изгиба зон для случая GaAs приводит к значениям тока  $< 100 pA$  в интервале напряжений от  $-2$  до 2 V.

Для  $A^{III}Sb$ -полупроводников  $n$ -типа ВАХ имеют выпрямляющий вид. При этом хорошо различима смена

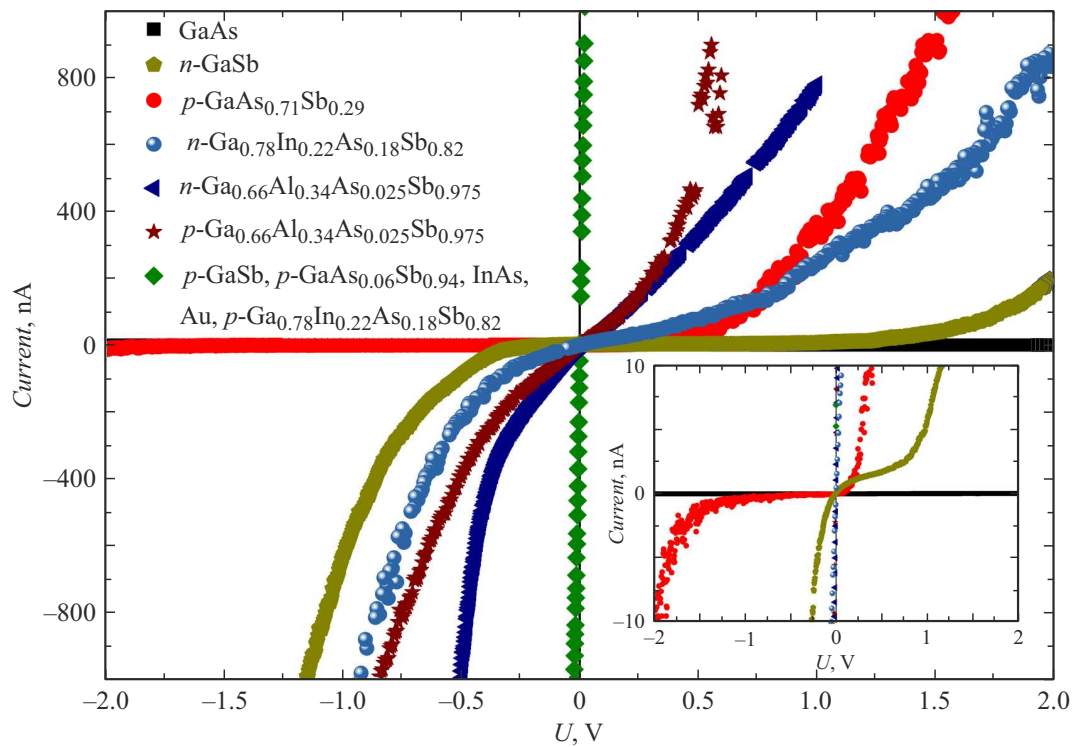


Рис. 3. ВАХ, измеренные при контакте СЗМ-зонда к различным A<sup>III</sup>Sb- и A<sup>III</sup>As-полупроводникам.

Тип и уровень (см<sup>-3</sup>) легирования исследуемых полупроводников

GaAs	InAs	GaSb	GaAs <sub>0.71</sub> Sb <sub>0.29</sub>	GaAs <sub>0.06</sub> Sb <sub>0.94</sub>	Ga <sub>0.78</sub> In <sub>0.22</sub> As <sub>0.18</sub> Sb <sub>0.82</sub>	Ga <sub>0.66</sub> Al <sub>0.34</sub> As <sub>0.025</sub> Sb <sub>0.975</sub>
<i>n</i> , 10 <sup>18</sup>	<i>n</i> , 10 <sup>18</sup>	<i>n</i> , 10 <sup>17</sup>	<i>p</i> , 10 <sup>16</sup>	<i>p</i> , 10 <sup>16</sup>	<i>n</i> , 10 <sup>17</sup>	<i>n</i> , 10 <sup>18</sup>
<i>p</i> , 10 <sup>18</sup>	<i>p</i> , 10 <sup>18</sup>	<i>p</i> , 10 <sup>17</sup>			<i>p</i> , 10 <sup>17</sup>	<i>p</i> , 10 <sup>18</sup>

полярности прямой и обратной ветвей по сравнению с выпрямляющими ВАХ для *p*-типа (ср. ВАХ для *n*-GaSb и *p*-GaAs<sub>0.71</sub>Sb<sub>0.29</sub>). Интересно отметить, что для *n*-Ga<sub>0.66</sub>Al<sub>0.34</sub>As<sub>0.025</sub>Sb<sub>0.975</sub> сопротивление растекания  $R_s$  составляет 1.5 МΩ, что близко к значению  $R_s$  для такого же состава полупроводника *p*-типа. Для *n*-Ga<sub>0.78</sub>In<sub>0.22</sub>As<sub>0.18</sub>Sb<sub>0.82</sub> сопротивление растекания составляет 6 МΩ, в то время как для *n*-GaSb  $R_s = 100$  МΩ. Различие величин сопротивления растекания качественно можно объяснить разным уровнем легирования полупроводников, а также величиной приповерхностного изгиба зон, влияющего на удельную проводимость. Кроме того, эффективная площадь контакта может увеличиваться за счет увеличения толщины проводящего слоя при образовании естественного оксида. Для этого следует учитывать, что чем толще естественный оксид, тем толще проводящий слой [4]. При этом для тройных и четверных твердых растворов с добавлением In и Al толщина поверхностного оксида, как правило, выше [4,13]. Кроме того, проводимость аморфного As [14] на несколько порядков ниже, чем проводимость аморфного Sb [15].

Таким образом, в работе измерены значения работы выхода на поверхности (110) A<sup>III</sup>Sb- и A<sup>III</sup>As-полупроводников со слоем естественного оксида. Показано, что работа выхода составляет  $4.85 \pm 0.15$  eV для A<sup>III</sup>As и  $4.65 \pm 0.10$  eV для A<sup>III</sup>Sb. Работа выхода определяется работой выхода элемента V группы, формирующего проводящий приповерхностный слой при окислении. При создании наноконтакта к поверхности полупроводника проводимость определяется сопротивлением растекания и величиной приповерхностного изгиба зон между слоем и полупроводником. Результаты работы позволят создать A<sup>III</sup>Sb- и A<sup>III</sup>As-приборы с улучшенными характеристиками.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00121 (<https://rscf.ru/project/22-22-00121/>).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] B. Marozas, W. Hughes, X. Du, D. Sidor, G. Savich, G. Wicks, *Opt. Mater. Express*, **8** (6), 1419 (2018). DOI: 10.1364/OME.8.001419
- [2] H.-U. Baier, L. Koenders, W. Mönch, *Solid State Commun.*, **58** (5), 327 (1986). DOI: 10.1016/0038-1098(86)90094-3
- [3] K. Nishi, M. Yokoyama, S. Kim, H. Yokoyama, M. Takenaka, S. Takagi, *J. Appl. Phys.*, **115** (3), 034515 (2014). DOI: 10.1063/1.4862486
- [4] P.A. Alekseev, M.S. Dunaevskiy, G.E. Cirlin, R.R. Reznik, A.N. Smirnov, D.A. Kirilenko, V.Y. Davydov, V.L. Berkovits, *Nanotechnology*, **29** (31), 314003 (2018). DOI: 10.1088/1361-6528/aac480
- [5] J. Freeouf, J. Woodall, *Appl. Phys. Lett.*, **39** (9), 727 (1981). DOI: 10.1063/1.92863
- [6] P.A. Alekseev, V.A. Sharov, M.S. Dunaevskiy, D.A. Kirilenko, I.V. Ilkiv, R.R. Reznik, G.E. Cirlin, V.L. Berkovits, *Nano Lett.*, **19** (7), 4463 (2019). DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b01264
- [7] П.А. Алексеев, А.Н. Смирнов, В.А. Шаров, Б.Р. Бородин, Е.В. Куницына, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **87** (6), 829 (2023). DOI: 10.31857/S0367676523701430 [P.A. Alekseev, A.N. Smirnov, V.A. Sharov, B.R. Borodin, E.V. Kunitsyna, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **87** (6), 728 (2023). DOI: 10.3103/S1062873823702040].
- [8] P.A. Alekseev, I.A. Eliseyev, V.V. Romanov, K.D. Moiseev, E.V. Kunitsyna, B.R. Borodin, V.A. Sharov, A.N. Smirnov, V.Yu. Davydov, *Appl. Phys. Lett.*, **123** (26), 261601 (2023). DOI: 10.1063/5.0164062
- [9] B.R. Borodin, P.A. Alekseev, V. Khayrudinov, E. Ubyivovk, Yu. Berdnikov, N. Sibirev, H. Lipsanen, *CrystEngComm*, **25** (9), 1374 (2023). DOI: 10.1039/D2CE01438F
- [10] В.В. Романов, К.Д. Моисеев, Т.И. Воронина, Т.С. Лагунова, Ю.П. Яковлев, *ФТП*, **42** (12), 1434 (2008) [V.V. Romanov, K.D. Moiseev, T.I. Voronina, T.S. Lagunova, Yu.P. Yakovlev, *Semiconductors*, **42** (12), 1403 (2008). DOI: 10.1134/S1063782608120051].
- [11] W.E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, C.Y. Su, P. Chye, *Phys. Rev. Lett.*, **44** (6), 420 (1980). DOI: 10.1103/PhysRevLett.44.420
- [12] Т. Бланк, Ю. Гольдберг, *ФТП*, **41** (11), 1281 (2007). [T.V. Blank, Yu.A. Gol'dberg, *Semiconductors*, **41** (11), 1263 (2007). DOI: 10.1134/S1063782607110012].
- [13] P. Dementyev, M. Dunaevskii, A. Ankudinov, I. Makarenko, V. Petrov, A. Titkov, A. Baranov, D. Yarekha, R. Laiho, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (8), 081103 (2006). DOI: 10.1063/1.2338002
- [14] G. Greaves, S. Elliott, E. Davis, *Adv. Phys.*, **28** (1), 49 (1979). DOI: 10.1080/00018737900101355
- [15] J. Hauser, *Phys. Rev. B*, **9** (6), 2623 (1974). DOI: 10.1103/PhysRevB.9.2623