

Локально-эмиссионная инжекция электронов в микрозерна поверхности полупроводников $A^{III}B^V$

© Н.Д. Жуков, Е.Г. Глуховской, А.А. Хазанов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410000 Саратов, Россия

E-mail: ndzhukov@rambler.ru

(Получена 18 июня 2015 г. Принята к печати 22 октября 2015 г.)

На туннельном микроскопе в режиме полевой эмиссии на выбираемых локально микрозернах поверхности антимонида и арсенида индия, арсенида галлия исследованы характеристики инжекции электронов в полупроводник из нанозазора микрозонд–микрозерно. Методом сопоставления экспериментальных вольт-амперных характеристик и рассчитанных формул токопереноса установлены механизмы тока и определены параметры. Обнаружен эффект ограничения тока в микрозернах антимонида и арсенида индия, проявляющийся при уровнях инжекции более некоторого критического значения — $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для антимонида, $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для арсенида индия. Предложена физическая модель — локализация электронов в приповерхностной зоне микрозерна за счет их кулоновского взаимодействия.

1. Введение

В связи с развитием направлений исследований и применений полупроводниковых наночастиц важной задачей является осуществление инжекции электронов в них через их границу. Известны попытки получения инжекции электронов в коллоидные квантовые точки $A^{II}B^{VI}$ из слоев органического полупроводника [1] и широкозонного нитрида галлия [2] с целью создания высокоэффективных излучателей света. Авторами этих работ предложен механизм инжекции, обусловленный туннелированием электронов из квантовой ямы. Однако, эффективность такого физического процесса (внутренний квантовый выход излучения) невысока, что определяется свойствами квантового слоя гетероструктуры и его границы с квантовой точкой [1,2]. В связи с этим представляет интерес получение инжекции электронов без использования гетероструктуры, например, из вакуума. Кроме того, в самой квантовой точке при введении электрона в нее должен произойти процесс его рекомбинации с дыркой. Это — вероятностный пространственно-временной процесс, зависящий от концентрации электронов и дырок и размерного параметра — диффузионной длины. Этот процесс должен в значительной степени зависеть от размеров частицы. При этом возможно, что чем меньше будет частица, тем будут хуже параметры излучательной рекомбинации. В этой связи представляет интерес поиск и исследование свойств относительно больших наночастиц, в которых, однако, проявляются свойства квантовых точек. Такие частицы идентифицированы и исследуются авторами данной статьи [3–5].

В данной работе исследовано явление инжекции электронов в микрозерна полупроводников $A^{III}B^V$ и связанные с ним процессы токопереноса в автоэмиссионном локальном контакте с нанозазором микрозонд–микрозерно на поверхности полупроводника.

2. Методика исследования

Измерения и обработка результатов проводились методами сканирующей зондовой микроскопии [6–9]. Зоны на образцах для измерений в виде микро- и нанозерен выбирались по их силовым и токовым топограммам на основе отработанной методики, гарантирующей отсутствие „загрязнений“ на поверхности полупроводника. Объективно выбор точек измерений определялся наличием специфических для полупроводников картин спектров плотности состояний [3,6,7].

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводились в пределах величин, максимально допустимых для использованного прибора СЗМ НАНОЭДЬЮКАТОР-I и достаточных для исследований характера токопереноса: ток от 10^{-10} до 10^{-7} А, напряжение в пределах 10 В. Для получения характеристик автоэмиссии проводились измерения в автоматическом режиме 10–15 ВАХ на точку в нескольких точках на поверхности образцов. По воспроизводимости результатов измерений отбирались точки устойчивого контакта, после чего проводились усреднения воспроизводимых ВАХ. Анализ результатов проводился с помощью программного обеспечения Gwyddion и таблиц в формате Excel.

Транспорт инжектированных в приповерхностную зону полупроводника электронов выражается формулой для плотности тока J_S , которая получается решением уравнения непрерывности [10]

$$J_S = e\mu [nE - (kT/e)dn/dx], \quad (1)$$

где e — заряд электрона, μ и n — соответственно подвижность и концентрация электронов в полупроводнике, E — поле в полупроводнике, kT — „квант“ тепловой энергии, T — температура, k — постоянная Больцмана.

Электроны под действием поля на границе полупроводника инжектируются, создавая в нем неравновесный

Данные об образцах и параметрах ВАХ

Номер образца	Тип образца	N, P, см ⁻³	I _G = G exp(gV) (рис. 2, 4)			I _S = SV ^s (рис. 3)		
			ΔV, В	lg G	g, 1/В	ΔV, В	lg S	s
6	n-GaAs	10 ¹⁸	3.3–4	–12	–2.1	4–6	–12	5
30	n-InAs	8 · 10 ¹⁶	1–2	–8.5	–2.5	2.5–3.5	–7.8	0.4
52	n-InSb	5 · 10 ¹⁶	0.7–2	–8.0	–1.4	2–3	–7.8	0.4
III	n-InSb	2 · 10 ¹⁸	0.5–2	–8.9	–1.4	2.2–3.5	–8.8	0.8
31	p-GaAs	10 ¹⁹	0.7–3	–8.2	–0.7			

заряд, который „рассасывается“ путем диффузии и рекомбинации электронов и дырок. При этом для данного случая полупроводников A^{III}B^V рекомбинация носит линейный характер, т. е. ее темп и градиенты концентрации пропорциональны величине концентрации неравновесных носителей [10,11]. Тогда $dn/dx = -n/L$, где L — размерная постоянная, диффузионная длина для неравновесных (инжектированных в полупроводник) электронов [10,11]. Интегрирование приведет к зависимости для распределения концентрации неравновесных электронов $n = n_0 \exp(-x/L)$, где n_0 — концентрация неравновесных электронов на границе поверхности полупроводника. Решение уравнения Пуассона для такого распределения заряда приводит к распределению величины поля: $E = E_0 \exp(-x/L)$, где E_0 — величина поля на границе полупроводника. Подставляя выражения для n , dn/dx , E в формулу (1), получим выражение для плотности тока: $J_S = e\mu n_0 \exp(-x/L)[E_0 \exp(-x/L) - kT/eL]$. Умножая J_S на площадь протекания тока (πr^2) и подставляя $x = 0$, получим выражение для тока на границе зоны его протекания (поверхности микроструктуры): $I_S = \pi e r^2 \mu n_0 [E_0 - kT/eL]$. Предполагая, что величина концентрации заряда n_Z в зазоре от координаты постоянна, можно получить выражение для E_0 : $E_0 = (V_Z/d - en_Z d/\epsilon_0)$, где V_Z — напряжение на зазоре, d — величина зазора, ϵ_0 — электрическая постоянная. Тогда ток в полупроводнике будет выражен следующей формулой:

$$I_S = \pi e r^2 \mu d^{-1} n_0 [V_Z - en_Z d^2/\epsilon_0 - (kT/e)d/L]. \quad (2)$$

Вольт-амперная характеристика, таким образом, будет определяться зависимостью n_0 и V_Z от напряжения на образце, параметров μ и L от величин поля в полупроводнике.

Транспорт электронов имеет несколько составляющих — эмиссию из микроструктуры, дрейф в зазоре, преодоление некоторого энергетического барьера на поверхности микроструктуры, дрейф, диффузию и рекомбинацию в объеме полупроводника. Процессам в приповерхностной зоне и объеме полупроводника обычно соответствуют ВАХ в виде экспоненциальной и степенной зависимостей [10–12].

В данной работе проведен анализ при условии использования одномерной модели. Путем геометрических расчетов можно найти условие применимости этой

модели для рассматриваемого случая: $r_S^2 (R_S d)^{-1} \ll 1$, где r_S и R_S — значения соответственно радиуса круга зоны токопротекания и поверхности сферы микроструктуры. Применение одномерной модели, в частности, позволяет заменить величину поля E на величину V/D , где V — напряжение на линейной дистанции D .

Образцы готовились по методике, описанной в работах [8,9]. Данные об образцах приведены в таблице, N, P — концентрации электронов и дырок в полупроводнике соответственно, ΔV указывает интервал напряжений.

3. Результаты измерений

На рис. 1 приведены типичные ВАХ $I(V)$ в линейных координатах для разных образцов. На рис. 2–4 приведены отдельные участки ВАХ в координатах, которые наилучшим образом показывают соответствие той или иной математической зависимости. Полярность потенциала — „плюс“ на полупроводнике. На всех рисунках сплошные линии — аппроксимация, соответствующая наилучшей корреляции с экспериментальными точками.

Вольт-амперные характеристики всех образцов n -типа проводимости имели три участка.

На первом участке — до 3.5 В для n -GaAs, до 1.0 В для n -InAs, до 0.5 В для n -InSb — проявлялся режим супермалых значений тока. В этих интервалах напряжения в микроструктуре происходит образование приповерхностного слоя электронного обеднения, что хорошо видно из

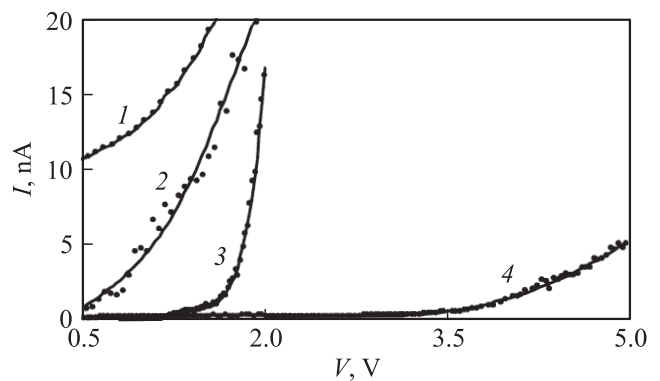


Рис. 1. ВАХ образцов p-GaAs (1), n-InSb (2), n-InAs (3), n-GaAs (4).

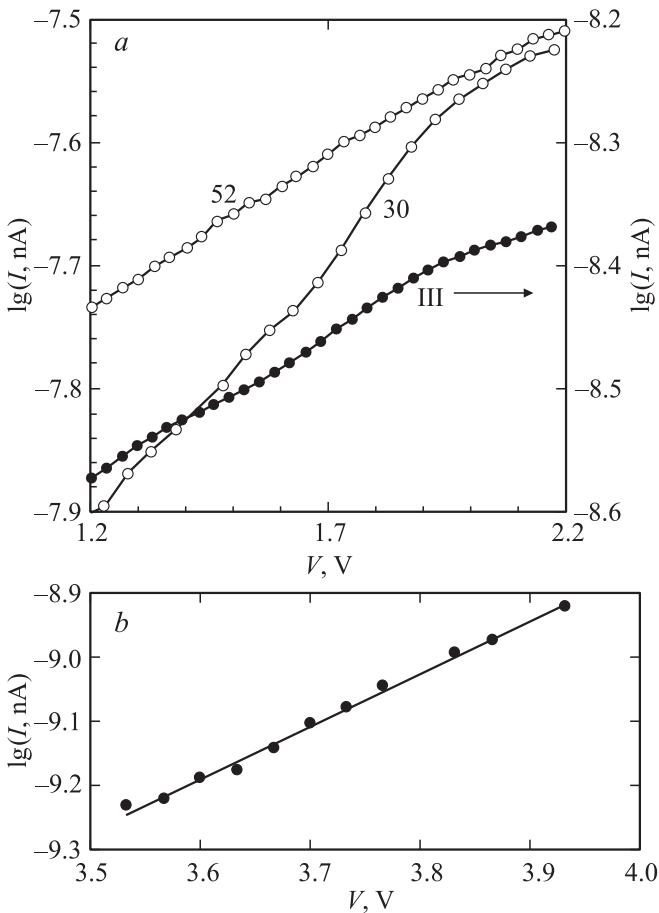


Рис. 2. ВАХ на втором участке. Образцы: *a* — *n*-InSb (52, III) и *n*-InAs (30), *b* — *n*-GaAs (6).

рис. 1. При подаче напряжения с плюсом полярности на полупроводнике электроны проводимости „оттягиваются“ полем от поверхности микроструктуры вглубь, благодаря чему возникает слой обеднения толщиной, равной длине дебаевского экранирования $L_D = (0.5e^{-1}N^{-1}\epsilon V_S)^{1/2}$, где V_S — разность потенциалов на слое обеднения, ϵ — диэлектрическая проницаемость, e — заряд электрона. Ток в этой области ВАХ определяется эмиссией из микроструктуры и является супермалым за счет перераспределения падения напряжения в пользу зоны обеднения. ВАХ при этом соответствовали степенной зависимости с показателем степени от 1 до 1.35. Эмиссия из микроструктуры подчиняется зависимости $I \propto V^2 \exp(B_V/V)$ [13]. Простыми преобразованиями этой формулы можно получить: $d \lg I / d \lg V \propto (2 - B_V/V)$. Из экспериментальных данных по величинам параметра B_V/V оценивались величины значений $d \lg I / d \lg V$, которые были в интервале 1–1.5.

На втором участке (рис. 2) ВАХ соответствовали закономерности $I_G = G \exp(gV)$. Найденные значения параметров G и g приведены в таблице. Зависимость такого вида может указывать на то, что электроны преодолевают барьер либо тепловой эмиссией, либо

туннелируют через узкий слой обеднения при создании в нем поля достаточной величины [12]. Механизм этого процесса можно установить по величинам параметра g . Для эмиссии этот параметр (при комнатной температуре) должен быть в пределах 10–20 [12]. Полученные в эксперименте значения 0.7–2.5 могут указывать на то, что происходит туннелирование. Вероятность туннелирования электронов через треугольный потенциальный барьер величиной ψ пропорциональна $\exp[0.85\psi^{3/2}E^{-1}]$ [12,13], где E — напряженность электрического поля, размерность В/нм. При этом для слоя обеднения $\psi = V_S$, а $E = V_S/L_D$. Тогда после подстановки и преобразований можно получить выражение для вероятности туннелирования, которое и определит ВАХ на ее втором участке: $I \propto \exp[0.6 \cdot 10^9 (e^{-1}N^{-1}\epsilon)^{1/2} V_S]$. С учетом того, что V_S есть доля (K) величины внешнего напряжения V , а поле в приповерхностном слое обеднения может усиливаться за счет кривизны поверхности (форм-фактор β), подставляя значения e и ϵ , можно найти выражение для тока: $I \propto \exp[15 \cdot 10^9 N^{-1/2} K \beta^{-1} V]$, где размерность N — см^{-3} . Для $N = 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ $I \propto \exp[(15-45)K\beta^{-1}V]$, т.е. $g = (15-45)K\beta^{-1}$. Из этой формулы и по данным таблицы для величин g можно найти значения $K/\beta \approx 0.05 - 0.15$. Расчет коэффициента усиления приводит к значениям $\beta \approx 1.5 - 2$. Тогда доля

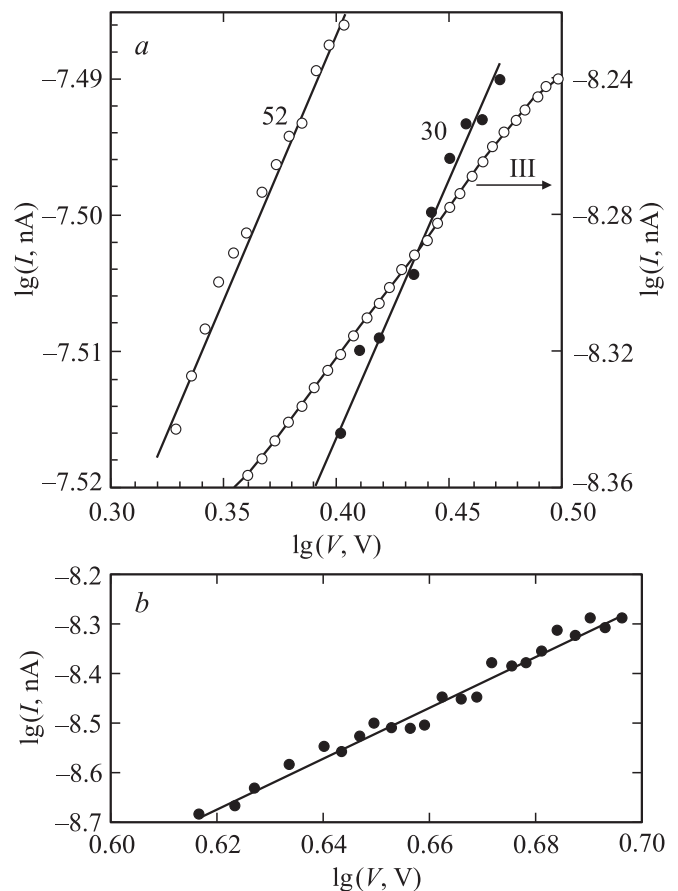


Рис. 3. ВАХ на третьем участке. Образцы: *a* — *n*-InSb (52, III) и *n*-InAs (30), *b* — *n*-GaAs.

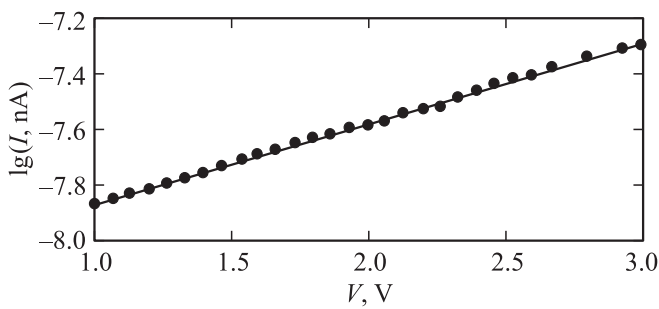


Рис. 4. ВАХ образца p -GaAs.

напряжения, падающего на слое обеднения, для разных случаев равна $k \approx 0.1-0.3$.

Переход от первого участка ВАХ ко второму сопровождается экспоненциальным увеличением тока и соответственно перераспределением падения напряжения в пользу нанозазора между микрозондом и микрозерном, что увеличивает ток эмиссии из микрозонда, обеспечивая поступление необходимого количества электронов для туннелирования. Дальнейшее увеличение напряжения и, соответственно, тока приводит к тому, что туннелирование электронов через узкий слой обеднения перестает ограничивать ток и определять ВАХ, которая при этом переходит в третью область.

Третья область ВАХ (рис. 3) соответствует формуле $I_S = SV^s$ и отражает действие процессов в объеме полупроводника. Найденные параметры S и s приведены в таблице.

Типичная ВАХ для образцов p -GaAs приведена на рис. 4. Линия тренда практически во всем интервале величин напряжения хорошо соответствует экспоненте $I_G = G \exp(gV)$. Найденные при этом значения параметров приведены в таблице. В этом случае ВАХ определяется туннелированием электронов через узкий барьер, возникающий благодаря обогащению приповерхностной зоны дырками, что создает поле внутри зоны, направленное против внешнего поля питающего образец напряжения. При этом диффузионно-рекомбинационные процессы в объеме полупроводникового микрозерна не играют роли в определении характера поведения ВАХ. Электроны беспрепятственно рекомбинируют с дырками, которых много в полупроводнике p -типа проводимости.

4. Обсуждение результатов и предположения

Полученную экспериментально (рис. 3) сублинейную зависимость ВАХ для образцов узкозонных полупроводников (показатель $s = 0.4, 0.8$, см. таблицу) с учетом формулы (2) можно объяснить, если предположить, что с ростом V , т.е. с ростом n_0 , происходит нарастающее ограничение процесса транспорта электронов по механизму тока, ограниченного пространствен-

ным зарядом [10]. Для рассматриваемых полупроводников подвижность электронов μ ($\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) зависит от их концентрации N в интервале ее изменений $10^{15}-10^{19} \text{ см}^{-3}$ [11]: для InSb $\lg \mu = (10.7-0.38) \lg N$; для GaAs $\lg \mu = (6.2-0.15) \lg N$. Такие зависимости говорят в пользу высказанного предположения для InSb и находятся в противоречии с результатами для GaAs. ВАХ InSb имеет степенную зависимость с показателем < 1 , а ВАХ GaAs имеет высокие значения показателя степени. Можно предположить, что в формуле (2) для ВАХ в случае InSb сильнее сказывается влияние μ как функции V , $\mu(V)$, а в случае GaAs — влияние $n_0(V)$. При этом в случае с GaAs нет ограничивающего влияния для роста n_0 , поэтому параметр s может иметь большие значения.

Проведены оценки величин концентрации электронов в зазоре n_Z и на границе (поверхности) микрозерна n_0 . Оценки величин n_Z проведены по формуле дрейфового потока электронов в зазоре и экспериментальным величинам тока: по максимуму, $n_Z \approx 10^{12}-10^{13} \text{ см}^{-3}$. Оценка величин n_0 проводилась с использованием формулы для величин протекающего в полупроводнике заряда: $Q = I\tau$. Величина суммарного числа электронов находится интегрированием функции распределения концентрации $n = n_0 \exp(-x/L)$. Вычисления дают формулу для заряда: $Q = en_0(\pi r_s^2)L = I\tau$. Подставляя в эту формулу выражение $L = (\mu\tau kT/e)^{1/2}$, числовые значения e , kT/e и проводя простые преобразования, получим: $n_0 = 10^{35} I_S (r_s)^{-2} (\tau/\mu)^{1/2}$, где размерность n_0 — см^{-3} , μ — $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, r_s — нм. Подставляя $\tau \sim 10^{-8} \text{ с}$ и $\mu \sim 10^4$ для InSb, InAs, 10^3 для GaAs [10], $r_s \sim 100$ (вычислено по экспериментальным зависимостям), I_S — из таблицы ($I_S \propto S$), получим: для образцов 52 и 30 $n_0 \sim 10^{17} \text{ В}^{0.4}$, для образца 6 $n_0 \approx 4 \cdot 10^{13} \text{ В}^{5.4}$. Тогда для InSb и InAs $n_0 \approx 2 \cdot 10^{17}$, для GaAs $n_0 \sim 3 \cdot 10^{17}$.

Таким образом, величины n_0 на 4–5 порядков больше n_Z . Из условия непрерывности тока должно выполняться равенство $n_0/\tau = n_Z/t_Z$, где t_Z — время пролета зазора электронами. Это равенство подтверждается расчетом значений: $t_Z \sim 10^{-12}-10^{-13} \text{ с}$.

Эмитированные из зонда электроны дрейфуют в поле зазора за время t_Z , имея концентрацию n_Z в пределах $10^{12}-10^{13} \text{ см}^{-3}$. Электроны инжектируются в полупроводник, преодолевая некий барьер и подчиняясь закономерности $I_G = G \exp(gV)$. В полупроводнике электроны диффундируют, рекомбинируя при этом, и имеют время жизни τ . Поскольку $\tau \gg t_Z$, т.е. скорость рекомбинации электронов в полупроводнике много меньше скорости их дрейфа в зазоре, происходит „торможение“ и накопление электронов. При этом концентрация электронов в полупроводнике, в том числе и на его поверхности n_0 , много больше концентрации в зазоре n_Z . Этот процесс „торможения“ определяет степенную сублинейную ВАХ $I_S = SV^s$. При этом, чем сильнее „торможение“, тем меньше параметр s и тем больше разница в величинах n_0 и n_Z . Когда параметр $s > 1$ (GaAs), это означает, что в

полупроводнике идет какой-то сопутствующий процесс. Например, судя по формуле (2), с ростом V растет n_0 и увеличивается r_s , поскольку ограничение этому увеличению отсутствует. Такой процесс наблюдается в арсениде галлия. Иначе дело обстоит с антимонидом и арсенидом индия, для которых $s < 1$.

При увеличении n_0 и переходе через некоторое (критическое) его значение n_{0cr} начинается процесс электронного кулоновского взаимодействия, который дополнительно ограничивает токоперенос. Чем больше n_0 , т. е. меньше расстояние между электронами, тем сильнее кулоновское взаимодействие, тем сильнее ограничение тока. По рассчитанным значениям длины волны де Бройля λ для электрона (в InSb 25 нм, в InAs 12 нм, в GaAs 5 нм) можно оценить критические величины $n_{0cr} \sim (\lambda)^{-3}$. Они составляют: $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для InSb, $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для InAs, 10^{19} см^{-3} для GaAs. С этими значениями для образцов 52 (n -InSb) и 30 (n -InAs) практически совпадают полученные величины n_0 . Для них эффект ограничения тока пространственным зарядом хорошо работает ($s < 1$). Для образца III, для которого $N > n_0$, согласие хуже ($s \sim 1$). Для образцов GaAs, когда $N \gg n_0$, эффекта не наблюдается ($s > 1$).

5. Заключение

Результаты исследования позволяют утверждать, что при эмиссионной инжекции электронов в микрозерно полупроводников $A^{III}B^V$ в узкозонных электронных материалах, имеющих экстремально большую подвижность и малую эффективную массу электронов, наблюдается сильное ограничение тока после достижения инжекции на уровне концентрации $(\lambda)^{-3}$. Это явление можно объяснить кулоновским взаимодействием электронов в объеме микрозерна, когда расстояние между ними сравнимо с длиной волны де Бройля для электрона λ .

Эффект ограничения тока в наночастицах может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Он положительно скажется, например, на чувствительности фотокатода и отрицательно на инжекционной катодолюминесценции. Для последней хорошо подходят дырочные полупроводники, в которых возможны некоторые ограничения проводимости за счет влияния поверхности, но отсутствуют ограничения в объеме.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-07-00255.

Список литературы

- [1] А.Г. Витухновский, А.А. Ващенко, Д.Н. Бычковский, Д.Н. Дирин, П.Н. Тананасев, М.С. Вакштейн, Д.А. Коржонов. ФТП, **47** (12), 1591 (2013).
- [2] M. Achermann, M.A. Petruska, S. Kos, D.L. Smith, D.D. Koleske, V.I. Klimov. Nature, **429**, 642 (2004).
- [3] А.И. Михайлов, В.Ф. Кабанов, Н.Д. Жуков. Письма ЖТФ, **41** (12), 8 (2015).
- [4] Е.Г. Глуховской, Н.Д. Жуков. Письма ЖТФ, **41** (14), 47 (2015).
- [5] Е.Г. Глуховской, Н.Д. Жуков. Прикл. физика, № 3, 5 (2015).
- [6] С.А. Рыков. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур (СПб., Наука, 2001).
- [7] В.Л. Миронов. Основы сканирующей зондовой микроскопии (Н.Новгород, РАН, 2004).
- [8] Н.Д. Жуков, Е.Г. Глуховской. Нанотехника, № 2 (38), 127 (2014).
- [9] Н.Д. Жуков, Е.Г. Глуховской. Тез. докл. X науч.-практ. конф. „Нанотехнологии — производству“ (М., Изд-во „Янус-К“, 2014) с. 144.
- [10] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах (М., Мир, 1973).
- [11] О. Маделунг. Физика полупроводниковых соединений III и V групп (М., Мир, 1967).
- [12] А. Милнс, Д. Фойхт. Гетеропереходы и переходы металл–полупроводник (М., Мир, 1975).
- [13] Н.В. Егоров, Е.П. Шешин. Электронная эмиссия (М., Интеллект, 2011).

Редактор Л.В. Шаронова

Local injection of emitted electrons into micrograins on the surface of $A^{III}B^V$ semiconductors

N.D. Zhukov, E.G. Glukhovskoi, A.A. Khazanov

Saratov State University,
410000 Saratov, Russia

Abstract Electron emission into locally selected semiconductor microcrystals of indium antimonide, indium arsenide and gallium arsenide through nanogap have been investigated with a scanning tunneling microscope in field emission mode. Parameters and mechanisms of emission current has been revealed by comparing of experimental and theoretically calculated current–voltage characteristics. It was found an effect of current limiting in microcrystals of indium antimonide and indium arsenide at injection level more than critical value: $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for InSb and $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ for InAs. The physical model of electron localization in subsurface region of microcrystal due to Coulomb interaction was proposed.