## Динамика поверхностной проводимости в пленках PbSnTe: In с составом вблизи инверсии зон

© А.Э. Климов<sup>1,2</sup>, А.Н. Акимов<sup>1</sup>, И.О. Ахундов<sup>1</sup>, В.А. Голяшов<sup>1,3</sup>, Д.В. Горшков<sup>1</sup>, Д.В. Ищенко<sup>1</sup>, Г.Ю. Сидоров<sup>1</sup>, С.П. Супрун<sup>1</sup>, А.С. Тарасов<sup>1</sup>, В.С. Эпов<sup>1</sup>, О.Е. Терещенко<sup>1,3</sup>

 <sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия
 <sup>2</sup> Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия
 <sup>3</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия
 E-mail: klimov@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2019 г. Принята к публикации 29 апреля 2019 г.

При гелиевых температурах изучены особенности переходных процессов в эффекте поля в пленках PbSnTe:In с изменением тока до 10<sup>5</sup> раз, качественно соответствующие модели, в которой на поверхности PbSnTe:In имеется большая концентрация ловушек с различными параметрами. Роль поверхности подтверждается сильным изменением экспериментальных характеристик после химического удаления с поверхности PbSnTe:In собственных оксидов и ее пассивации слоем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ключевые слова: твердый раствор PbSnTe: In, эффект поля, поверхностная проводимость, МДП-структура.

DOI: 10.21883/FTP.2019.09.48125.08

#### 1. Введение

В твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_x$  Те при x > 0.3-0.35происходит инверсия валентной зоны и зоны проводимости с переходом в состояние топологического кристаллического изолятора (ТКИ) [1,2] с появлением поверхностных состояний, имеющих дисперсию в виде конуса Дирака. Особый интерес представляют транспортные свойства ТКИ, обусловленные этими поверхностными дираковскими состояниями. Однако данные по исследованию поверхностного транспорта PbSnTe с помощью эффекта поля (ЭП) практически отсутствуют как для ТКИ-составов, так и для PbSnTe с нормальным энергетическим спектром. Использование ЭП существенно затруднено из-за большой статической диэлектрической проницаемости PbSnTe. Для указанных составов при низких температурах  $\varepsilon_{PbSnTe} > 2000$  [3]. По сравнению с другими полупроводниками такая величина є ведет как к уменьшению напряженности внешнего электрического поля Е на границе с PbSnTe до ста и более раз, так и к соответствующему уменьшению экранирующей Е поверхностной плотности носителей заряда  $\Delta n_s$ . Так, например, для  $E = 1.5 \cdot 10^6$  В/см при  $\varepsilon_{PbSnTe}/\varepsilon_g > 100$ , где  $\varepsilon_{g}$  — диэлектрическая проницаемость подзатворного диэлектрика в МДП-структуре,  $\Delta n_s < 8.3 \cdot 10^8 \, {\rm cm}^{-2}$ . Даже если плотность локализованных поверхностных состояний будет пренебрежимо мала по сравнению с  $\Delta n_s$ , изменение полной проводимости образцов толщиной 1 мкм окажется всего около 1% при концентрации  $n_0 \approx 10^{15} \,\mathrm{cm}^{-3}$ . Однако известно, что в силу особенностей фазовых диаграмм, электрической активности и свойств собственных дефектов кристаллической решетки такие значения  $n_0(p_0)$  практически не реализуемы ни для каких составов PbSnTe.

Ситуация меняется с добавлением индия в PbSnTe определенного состава. В таком случае при гелиевых температурах может быть реализовано даже изолирующее состояние PbSnTe:In [4]. Однако для ЭП появляется характерная для PbSnTe:In проблема высокой концентрации сравнительно "медленных" ловушек, в том числе вблизи или на поверхности. В принципе снижение влияния таких ловушек на величину ЭП может быть достигнуто как разработкой соответствующей технологии подготовки и пассивации поверхности, так и за счет достаточно высокой скорости изменения E, при которой значительная часть ловушек не будет успевать перезаряжаться. Исследование ЭП в PbSnTe:In в таких условиях и являлось целью настоящей работы.

#### 2. Образцы и методика эксперимента

Исследовались пленки Pb<sub>0.71</sub>Sn<sub>0.29</sub>Te: In толщиной 1.7 мкм, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии МЛЭ на подложке (111)BaF<sub>2</sub>. Концентрация электронов составила  $n_0 < 10^{13}$  см<sup>-3</sup> при T < 20 K, максимальная подвижность  $\mu \approx 3 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup> · B<sup>-1</sup> · c<sup>-1</sup> при  $T \approx 40$  K. Схема экспериментальной структуры показана на рис. 1 вместе с принципиальной измерительной схемой. Две контактные области (исток и сток)  $n^+$ -типа проводимости к высокоомной области *i*-типа были сформированы напылением в вакууме слоя



**Рис. 1.** Схема экспериментальной структуры (вверху) и принципиальная измерительная схема (внизу).

In толщиной ~ 200 нм с последующим диффузионным отжигом. Расстояние между контактами составило 50 мкм, протяженность контактов в зазоре 0.1 см. Как и в работе [5], в качестве изолятора в МДП-структуре была использована майларовая пленка толщиной 8 мкм. Это позволило нам измерить затворные характеристики одного и того же образца до и после обработки поверхности PbSnTe: In, находящейся под затворным майларовым диэлектриком, и сравнить их между собой. На расположенный над *i*-областью затвор подавалось напряжение  $-1250 \,\mathrm{B} < U_{\text{gate}} < +1250 \,\mathrm{B}$  (электрическое поле  $-1.56 \cdot 10^6$  B/см  $< E < +1.56 \cdot 10^6$  B/см). На рис. 2 приведены температурные зависимости концентрации и подвижности электронов как в области *i*-типа проводимости, так и в областях  $n^+$ -типа проводимости, рассчитанные из измерений эффекта Холла в магнитном поле B = 0.2 Тл. Из рисунка видно, что в области *i*-типа проводимости при T = 20 К концентрация электронов  $n_0 < 10^{13} \,\mathrm{cm}^{-3}$ , а при более низких температурах она становится не измеряемой из-за высокого сопротивления образцов. Высокая подвижность электронов свидетельствует о достаточно хорошем качестве исследованных монокристаллических слоев PbSnTe: In.

Обработка поверхности пленки с целью удаления собственных оксидов проводилась в течение 10 с в растворе HCl/CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub> (HCl-iPA), представляющем собой изопропиловый спирт, выдержанный в парах HCl в течение суток [6], с последующей промывкой в чистом CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>. Время между такой обра-

боткой поверхности и загрузкой образца в вакуумную камеру для нанесения пассивирующего слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 72 нм методом атомно-слоевого осаждения [7] не превышало 10 мин.

Измерения проводились в металлической камере, экранированной от фонового излучения, расположенной в жидком гелии или в его парах при T = 4.2 К. В качестве источника освещения использовалась миниатюрная вакуумированная безцокольная лампа накаливания [8].

При температуре жидкого гелия  $T = 4.2 \, \text{K}$  были исследованы квазистационарные вольт-амперные характеристики экспериментальной структуры при  $U_{\text{gate}}=0$ , а также при  $U_{\text{gate}} = -1250 \text{ B}$  и  $U_{\text{gate}} = +1250 \text{ B}$ . Были исследованы временные зависимости тока исток/сток при фиксированных значениях напряжения исток/сток Ubias и различных скоростях изменения как положительного, так и отрицательного Ugate. Такие измерения были проведены как без освещения, так и при освещении образца в области фундаментального поглощения. Были исследованы временные зависимости тока исток/сток при резком ("импульсном") переключении с  $U_{\text{gate}} = -1250 \,\mathrm{B}$ на  $U_{gate} = +1250 \,\mathrm{B}$  и обратно, затворные характеристики при различных скоростях изменения  $dU_{\text{gate}}/dt$ при фиксированных значениях Ubias. Была исследована трансформация ряда экспериментальных характеристик МДП-структуры при увеличении температуры от  $T = 4.2 \,\text{K}$  до  $T = 25 \,\text{K}$ . Далее приводятся некоторые из полученных экспериментальных зависимостей и их обсуждение.



**Рис. 2.** Температурные зависимости рассчитанных по эффекту Холла концентрации (левая ось ординат) и подвижности (правая ось ординат) электронов в области *i*-типа проводимости (открытые круги и квадраты) и в областях *n*<sup>+</sup>-типа проводимости (перечеркнутые круги и квадраты).

Физика и техника полупроводников, 2019, том 53, вып. 9

## Результаты и обсуждение

3.

В области  $U_{\text{bias}} = 0.02 - 3.0$  В ток исток/сток менялся в диапазоне  $I = 10^{-11} - 10^{-3}$  А. Зависимости  $I = f(U_{\text{bias}})$ соответствовали режиму токов, ограниченных пространственным зарядом. На рис. 3 в качестве примера влияния на I скорости изменения  $U_{\text{gate}}(t)$  показаны затворные характеристики  $I = f(U_{\text{gate}})$  для 2 значений  $dU_{\text{gate}}/dt$ . Помимо сильно отличающейся формы гистерезисных петель, для  $dU_{\text{gate}}/dt = 25$  В/с наблюдаются особенности типа "переключений", начинающиеся (конец стрелок на верхнем рисунке) при  $U_{\text{gate}} \approx -500 \,\text{B}$  и  $U_{\text{gate}} \approx +500 \,\text{B}$ . Наблюдавшиеся трансформации ЭП с ростом Т дают основания предполагать, что при  $T = 4.2 \, \text{K}$  образцы находятся в сегнетоэлектрическом состоянии, которое может быть причиной таких "переключений".

На рис. 4 показаны зависимости тока I(t) для разных полярностей Ugate, но одинаковых временны́х зависимостей  $|U_{\text{gate}}(t)|$  и напряжения на источнике освещения  $U_{\text{light}}(t)$ . Видно, что зависимости отличаются кардинально. Моменты включения и выключения освещения отражены на верхнем рисунке (правая шкала). Например, помимо радикального отличия I(t) для положительного и отрицательного Ugate до включения освещения (отличие



Рис. 3. Внизу — зависимость тока исток/сток от затворного напряжения для  $dU_{\text{gate}}/dt$ , B/c: 1 - 2.5, 2 - 25 (четыре "прохода"). Вверху — та же зависимость для  $dU_{\text{gate}}/dt = 25$  В/с в увеличенном масштабе. Направление изменения Ugate показано стрелками. Напряжение исток/сток  $U_{\text{bias}} = 0.72 \text{ B}.$ 

Физика и техника полупроводников, 2019, том 53, вып. 9



Рис. 4. Зависимость тока исток/сток от времени (внизу) при положительном (1) и отрицательном (2) затворном напряжении  $U_{\text{gate}}$  и  $U_{\text{bias}} = 0.091$  В. Вверху показаны временные зависимости абсолютного значения Ugate (левая шкала) и напряжения на источнике освещения образца (правая шкала).

тока до 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> раз), в момент "включения" освещения вблизи  $t = 470 \,\mathrm{c}$  на верхней кривой  $(U_{\text{gate}} > 0)$  наблюдается "отрицательная фотопроводимость", при уменьшении  $|U_{\text{gate}}|$  в области  $t > 880 \,\text{с}$  "всплеск" тока для  $U_{\text{gate}} < 0$  примерно в 100 раз больше, чем для  $U_{\text{gate}} > 0$ . На качественном уровне это соответствует модели, в которой внешнее поле Е экранируется как подвижными носителями заряда в объеме, так и носителями, локализованными на поверхности PbSnTe: In на ловушках с разными параметрами. Зависящее от условий измерения ЭП заполнение таких ловушек и определяет сложную динамику наблюдаемых эффектов.

На рис. 5 приведены по две затворные характеристики МДП-структуры, измеренные до обработки поверхности в HCl-iPA и после такой обработки с последующим нанесением пассивирующего слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 72 нм. Видно, что изменение состояния поверхности вследствие указанных воздействий количественно и качественно изменило затворные характеристики. Так, вблизи  $U_{\text{gate}} = -1250 \,\text{B}$  ток уменьшился на 1.5-2 порядка. При уменьшении затворного напряжения от  $U_{
m gate} pprox 1000 \, {
m B}$  до  $U_{
m gate} = -1250 \, {
m B}$  до обработки ток менялся слабо, в то время как после нее он в этой же области Ugate уменьшается до 10 раз. При этом исчезла серия особенностей, хорошо видных на рис. З вверху, но появилась ранее не наблюдавшаяся серия "выбросов" тока. Заметно изменилась величина гистерезиса в области положительных значений затворного напряжения. Хорошо видное в этой области до обработки большое число



**Рис. 5.** Слева — зависимости тока исток/сток от затворного напряжения  $U_{gate}$ , справа — зависимость  $U_{gate}$  от времени. Напряжение исток/сток  $U_{bias} = 0.72$  В. Скорость изменения затворного напряжения  $|dU_{gate}/dt| = 25$  В/с. На левом рисунке: I — до обработки поверхности PbSnTe: In, 2 — после удаления окислов и нанесения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Направление изменения  $U_{gate}$  показано стрелками возле кривых и отображено индексами: a — увеличение, b — уменьшение  $U_{gate}$ . Кругами на левом рисунке при  $U_{gate} = 0$  показаны начальные точки измерений (на правом рисунке соответствует моменту t = 0). Пунктирные кривые соответствуют первым циклам измерений (на правом рисунке t = 0-210 с), сплошные — вторым (t = 210-430 с).

особенностей при росте  $U_{\text{gate}}$  исчезло после обработки, а вместо него появилось небольшое число характерных "переключений", не наблюдавшихся до обработки.

Таким образом, видно, что величина и характер изменения тока под действием затворного напряжения сильно зависят от состояния поверхности. При этом сама величина изменения тока исток/сток под действием затворного напряжения достигает нескольких порядков (до  $10^5$  раз в некоторых режимах). Следовательно, можно считать установленным, что если и не все, то многие специфические релаксационные процессы в исследованной пленке PbSnTe: In определяются состояниями, локализованными на поверхности. Очевидно, что динамика изменения тока исток/сток определяется изменением концентрации свободных носителей заряда, участвующих в экранировке внешнего электрического поля затвора наряду с носителями заряда, локализованными на ловушках на поверхности. В рамках таких упрощенных представлений сильное нарастание тока на рис. 4 при быстром росте положительного затворного напряжения в интервале t = 0-50 с связано с тем, что в этом интервале поле затвора экранируется преимущественно свободными электронами, а сравнительно "медленные" поверхностные локализованные состояния не успевают захватывать электроны. После прекращения роста Ugate в течение ~ 450 с происходит перераспределение экранирующих поле электронов в пользу локализованных на ловушках, так что примерно при  $t \approx 500 \,\mathrm{c}$  ток уменьшается более чем на 2 порядка. Разная динамика фототока для разных полярностей  $U_{\text{gate}}$  на этом же

рисунке, очевидно, связана с разной заселенностью ловушек, влияющих на величину фототока. Особенности, наблюдаемые после начала уменьшения |Ugate| (вблизи  $t \approx 900 \,\mathrm{c}$ ) находят качественное объяснение, как следствие определяющего влияния на проводимость канала МДП-транзистора после "выключения" затворного напряжения заряда, локализованного на "медленных" состояниях на поверхности (BOX charge) [9]. Подчеркнем, что в эксперименте наблюдалось множество эффектов разного типа, включая не затронутые в рамках данной статьи особенности осцилляционного типа и температурные зависимости ЭП. В частности, температурные зависимости ЭП дают основания предполагать, что существенный вклад в наблюдаемые особенности могут давать сегнетоэлектрические свойства PbSnTe: In, а именно доменная структура пленок при гелиевых температурах. Очевидно, что точное количественное описание всего комплекса наблюдаемых особенностей вряд ли возможно. Вместе с тем можно считать доказанным чрезвычайно сильное влияние поверхности на интегральную проводимость изолирующих пленок PbSnTe: In.

#### 4. Заключение

В пленках PbSnTe: In, выращенных МЛЭ, в эффекте поля впервые наблюдалось гигантское (до 10<sup>5</sup> раз) изменение проводимости в режиме токов, ограниченных пространственным зарядом ТОПЗ со сложной динамикой, определяемой локализованными поверхностными

состояниями со сложным спектром. Обнаружено сильное влияние состояния поверхности на характеристики исследованной МДП-структуры, позволяющее считать, что значительное число релаксационных особенностей в полуизолирующих тонких пленках PbSnTe: In определяется поверхностными состояниями.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ № 17-02-0575а и РНФ 17-12-01047.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- R. Zhong, X. He, J.A. Schneeloch, C. Zhang, T. Liu, I. Pletikosić, T. Yilmaz, B. Sinkovic, Q. Li, W. Ku, T. Valla, J.M. Tranquada, G. Gu. Phys. Rev. B, 91, 195321 (2015).
- [2] V.V. Volobuev, P.S. Mandal, M. Galicka, O. Caha, J. Sánchez-Barriga, D. Di Sante, A. Varykhalov, A. Khiar, S. Picozzi, G. Bauer, P. Kacman, R. Buczko, O. Rader, G. Springholz. Adv. Mater., 29 (3), 1604185 (2017).
- [3] A.E. Klimov, V.N. Sherstyakova, V.N. Shumsky. Ferroelectrics, 378, 101 (2009).
- [4] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, 172 (8), 875 (2002).
- [5] A.M. Shuvaev, V. Dziom, N.N. Mikhailov, Z.D. Kvon, Y. Shao, D.N. Basov, A. Pimenov. Phys. Rev. B, 96, 155434 (2017).
- [6] O.E. Tereshchenko, S.I. Chikichev, A.S. Terekhov, J. Vac. Sci. Technol. A, 17, 2655 (1999).
- [7] R. Fu, J. Pattison. Opt. Engin., 51 (10), 104003 (2012).
- [8] А.Н. Акимов, А.Э. Климов, А.М. Самойлов, В.Н. Шумский, В.С. Эпов. Конденсированные среды и межфазные границы, 15 (4), 375 (2013).
- [9] H.J. Hovel. Sol. St. Electron., 47 (8), 1311 (2003).

#### Редактор Г.А. Оганесян

# Surface conductivity dynamics in PbSnTe: In films in the vicinity of a band inversion

A.E. Klimov<sup>1,2</sup>, A.N. Akimov<sup>1</sup>, I.O. Akhundov<sup>1</sup>, V.A. Golyashov<sup>1,3</sup>, D.V. Gorshkov<sup>1</sup>, D.V. Ishchenko<sup>1</sup>, G.Yu. Sidorov<sup>1</sup>, S.P. Suprun<sup>1</sup>, A.S. Tarasov<sup>1</sup>, V.S. Epov<sup>1</sup>, O.E. Tereshchenko<sup>1,3</sup>

 <sup>1</sup> Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia
 <sup>2</sup> Novosibirsk State Technical University, 630073 Novosibirsk, Russia
 <sup>3</sup> Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** At helium temperatures, the features of transient processes in the field effect without and under illumination in PbSnTe: In films with current variation up to 105 times are considered. These features qualitatively corresponding to model in which there is a large concentration of traps with different parameters on or near the surface of PbSnTe: In. The role of the surface is confirmed by a strong change in the experimental characteristics after chemical removal of oxides from the PbSnTe: In surface and its passivation with an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer.