

Модификация поверхностных свойств эпитаксиальных слоев $\text{PbSnTe}\langle\text{In}\rangle$ с составом вблизи инверсии зон

© А.С. Тарасов, Д.В. Ищенко, А.Н. Акимов, И.О. Ахундов, В.А. Голяшов, А.Э. Климов, Н.С. Пашин, С.П. Супрун, Е.В. Федосенко, В.Н. Шерстякова, О.Е. Терещенко

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
e-mail: miracle4348@gmail.com

Поступило в Редакцию 28 марта 2019 г.

В окончательной редакции 28 марта 2019 г.

Принято к публикации 15 апреля 2019 г.

Приведены результаты изучения выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии высокоомных слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ на подложках $\text{BaF}_2(111)$ с составами, близкими к инверсии зон. Проведены исследования вольт-амперных характеристик и релаксационных зависимостей фототока структур в зависимости от химической обработки поверхности и последующей экспозиции образцов на воздухе. Обнаружена существенная трансформация наблюдаемых характеристик от физико-химического состояния поверхности. Установлено, что химическая обработка поверхности в растворе соляной кислоты в изопропиловом спирте приводит к увеличению тока до 10^4 раз с последующим восстановлением вольт-амперных характеристик при экспозиции образцов на воздухе в течение нескольких суток.

Ключевые слова: обработка поверхности, $\text{PbSnTe}\langle\text{In}\rangle$, поверхность, твердый раствор, эпитаксиальные пленки.

DOI: 10.21883/JTF.2019.11.48347.128-19

Введение

В последние несколько лет возрос интерес к соединению $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ в связи с теоретическим предсказанием и последующим обнаружением в нем для определенной области составов ($x \geq 0.35$) фазы топологического кристаллического изолятора (ТКИ) [1,2]. Большое внимание уделяется исследованию поверхностной проводимости ТКИ, обусловленной спин-поляризованными дираковскими состояниями. Нелегированный $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ обладает высокой объемной проводимостью, что серьезно затрудняет выделения поверхностных транспортных свойств. Однако в определенном интервале составов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ введение еще одного компонента — индия — приводит к резкому снижению проводимости, которая при гелиевых температурах становится сравнимой с проводимостью обычных диэлектриков [3]. Высокое объемное сопротивление этих слоев делает возможным выявление и изучение поверхностных состояний и поверхностной проводимости. В работе [4] были предприняты попытки обнаружить влияние поверхности $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ ТКИ путем регистрации изменения проводимости образца при его последовательном утонении. Было показано, что суммарная проводимость образца растет с уменьшением его толщины, что указывает на увеличение роли поверхности. Тем не менее прямое наблюдение изменения электрофизических свойств, непосредственно связанных с поверхностной проводимостью, не проводилось.

В настоящей работе методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) были выращены тонкие легирован-

ные In (в процессе роста и *ex situ*) эпитаксиальные слои $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ на подложках $\text{BaF}_2(111)$ с составом $0.28 \leq x \leq 0.32$ и концентрацией In (0.5–3) at.% толщиной $\sim 1 \mu\text{m}$. При исследовании свойств соединения $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ интерес представляет изучение транспортных свойств при различной модификации поверхности.

Целью настоящей работы было исследование физико-химического состояния поверхности и проводимости эпитаксиальных слоев $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ при удалении собственных оксидов и последующей экспозицией на воздухе.

Методика эксперимента

Физико-химическое состояние поверхности исследовалось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В качестве источника излучения использовалась $K\alpha$ -линия Al с энергией 1486.6 eV. Электрофизические характеристики пленок измерялись в интервале температур от комнатной до жидкого гелия по стандартной методике с использованием эффекта Холла. Вольтамперные характеристики (ВАХ) изучались при температуре 4.2 К в темноте и при освещении структур в области собственного поглощения твердого раствора (светодиод с длиной волны $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$).

Для обработки поверхности $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}\langle\text{In}\rangle$ использовался раствор изопропилового спирта, насыщенный парами соляной кислоты в течение 1–2 суток ($\text{HCl} : \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3, \text{HCl-iPA}$) [5]. Время обработки $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ образцов в растворе HCl-iPA составляло

10 с, после чего образец промывался в изопропиловом спирте, сушился в потоке сухого азота и в течение 1 мин загружался в загрузочную камеру сверхвысоковакуумного электронного спектрометра Nanoscan 50. Скорость травления $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ в растворе HCl –iPA не превышала ~ 0.1 nm/s.

Электрофизические измерения проведены на структурах, в которых область, легированная индием, была сформирована двумя способами. В первом области формировались в процессе МЛЭ с использованием дополнительного источника In_2Te_3 . Структуры для измерения электрофизических характеристик готовились путем формирования индиевых контактов требуемой конфигурации с зазором между контактами $d \sim (0.02-0.3)$ см. Во втором случае на исходных нелегированных пленках $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ p -типа с высокой проводимостью, сохраняющейся вплоть до гелиевых температур, создавались области с низкой проводимостью в виде полос с шириной $\sim (0.02-0.2)$ см путем локального напыления индия и последующего отжига в вакууме. В этом случае контактами к легированному i -слою служили нелегированные p^+ -области с последующим нанесением на них металла (In) — второй тип $p^+ - i - p^+$ -структуры [6].

Состав твердого раствора определялся с использованием рентгеновского микроанализатора типа „СAMEBAX MICROBEAM“ и сканирующего микроскопа TM-3000 (Hitachi) с системой микроанализа „Quantax 70“.

Экспериментальные результаты

Полученные эпитаксиальные слои $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ с составом $0.28 \leq x \leq 0.32$ и концентрацией In (0.5–3) at.% при $T < 20$ К имели низкую объем-

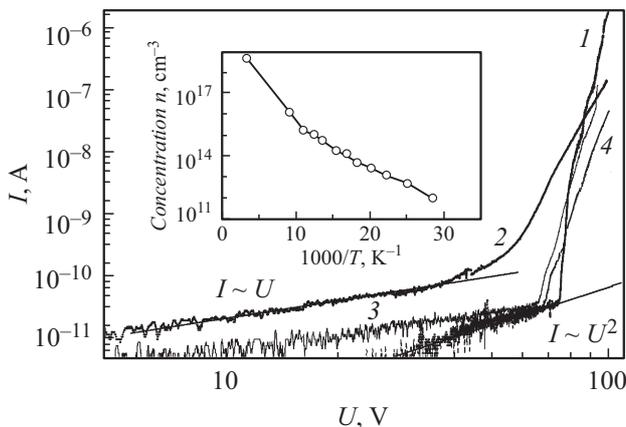


Рис. 1. ВАХ структуры $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ ($x = 0.29$, In — 1.5 at.%) в зависимости от химической обработки поверхности: 1 — исходная, 2 — сразу после химического травления, 3 и 4 — спустя 24 h и через 4 суток (прямыми линиями показаны характерные функции $I(U)$). Вставка — зависимость концентрации носителей заряда в структуре от температуры.

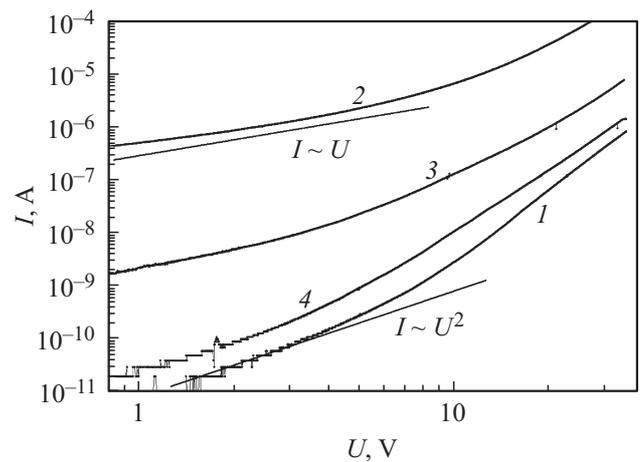


Рис. 2. ВАХ $p^+ - i - p^+$ -структуры $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$ ($x = 0.31$, In — 1.0 at.%) в зависимости от химической обработки поверхности: 1 — исходная, 2 — сразу после химического травления, 3 — спустя 24 h, 4 — через 5 суток (сплошными линиями показаны характерные функции $I(U)$).

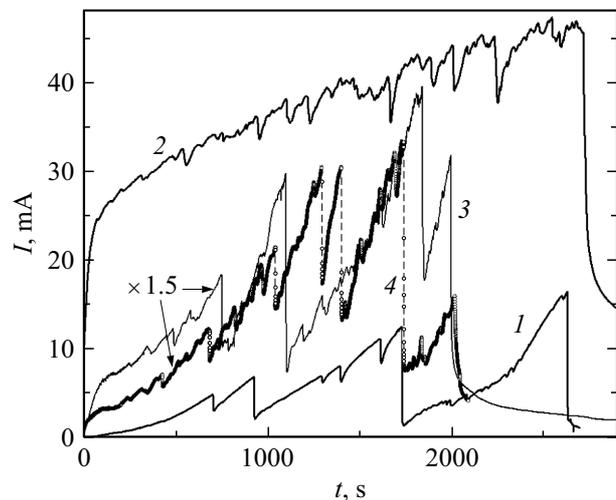


Рис. 3. Изменения фототока $p^+ - i - p^+$ — структуры от времени при включении ($t = 0$) и после выключения излучения ($\lambda = 0.63 \mu\text{m}$): кривая 1 — до, кривая 2 — сразу после химической травления. Кривые 3 и 4 — после нахождения образца на воздухе в течение нескольких суток; величина тока для кривых 3 (тонкая линия) и 4 (полые кружки и штриховая линия) увеличена в полтора раза.

ную проводимость. В слоях при низких температурах наблюдалось „вымораживание“ носителей заряда ($\rho \geq 10^6 - 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$). ВАХ структур обоих типов имеет нелинейный вид и описывается зависимостью, характерной для токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) при инжекции из контактов в условиях захвата на ловушки [7]. На рис. 1 и 2 приведены результаты измерения ВАХ структур до и после химической обработки поверхности в растворе HCl –iPA. Из рисунков видно, что ВАХ исходных структур на начальном участ-

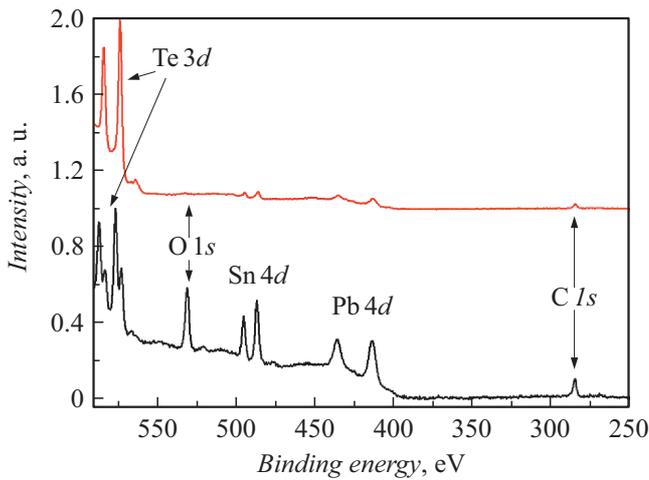


Рис. 4. Обзорные РФЭ спектры образца PbSnTe до легирования индием. Внизу — до травления, сверху — после травления.

ке определяется зависимостью $I \sim U^2$, характерной для ТОПЗ в области небольших напряжений смещения при слабом заполнении ловушек, переходя затем к участку с резким нарастанием тока при полном заполнении ловушек. Химическая обработка поверхности приводила к изменению зависимости тока от напряжения. В области напряжений $U \leq 40$ В для образца первого типа (рис. 1) и для $U \leq 10$ В — второго (рис. 2) ток возрастал на порядок величины в первом случае и на четыре порядка — во втором. Кроме того, на начальном участке характеристики в обоих случаях сразу после обработки наблюдалась зависимость, близкая к омической $I \sim U$. После нахождения образцов на воздухе в течение нескольких суток ВАХ возвращались к исходным зависимостям (кривые 3 и 4 на рис. 1 и 2).

Одновременно с темновыми ВАХ были измерены фототок и его релаксационные зависимости от времени при освещении структур в области собственного поглощения твердого раствора. На рис. 3 представлена характерная трансформация динамики нарастания и спада фототока в течение 2000–2500 с ($p-i-p$ -структура, $U_{\text{bias}} = 8$ В) до и сразу после химической обработки (кривые 1 и 2), а затем после нахождения образца на воздухе (кривые 3, 4). Следует отметить, что в режиме медленного нарастания фототока от времени на начальной кривой наблюдалось резкое уменьшение (срыв или переключение в разы и даже на порядок) фототока с последующим очень медленным восстановлением (кривая 1). При этом последовательность срывов тока носила хаотический характер, не удалось обнаружить периодической закономерности их появления. После химической обработки величина фототока возросла в несколько раз, а амплитуда его колебаний практически не изменялась (рис. 3, кривая 2). При нахождении на воздухе в течение нескольких суток зависимости фототока возвращались к первоначальному виду (кривые 3, 4). Из приведенных выше данных следует, что изменение

физико-химического состояния поверхности образцов после травления оказывает существенное влияние на их электрофизические свойства.

Для установления влияния химической обработки в HCl–iPA на состав поверхности были проведены измерения методом РФЭС. На рис. 4 представлены обзорные РФЭ-спектры до и после обработки поверхности. РФЭ-спектры поверхности образцов до обработки показали присутствие теллура и металлов (Pb, Sn, In) в окисленном состоянии, а также естественных загрязнений — углерода и кислорода. На рис. 5 представлены разложенные на компоненты пики дублетов Te 3d 5/2, Sn 3d 5/2 и Pb 4f 7/2 до и после обработки поверхности. До обработки на исходной поверхности образца теллур, свинец и олово на поверхности находились в окисленном состоянии, о чем свидетельствует наличие химически сдвинутых компонент линий Te 3d 5/2 (рис. 5, *a* — верхняя кривая), Pb 4f 7/2 и Sn 3d 5/2 (рис. 5, *b, c* — верхние кривые). После химической обработки на поверхности наблюдалась только объемная компонента 3d линии теллура без химически сдвинутой компоненты, принадлежащей оксиду теллура TeO_x (рис. 5, *a* — нижняя кривая), линии свинца и олова заметно изменили форму и обузились (рис. 5, *b, c* — нижние кривые). Количество углерода и кислорода на поверхности значительно уменьшилось, остаточный кислород находился в физадсорбированном состоянии. Проведенный количественный анализ элементного состава поверхности показал, что после травления наблюдается обогащение по теллуру. При этом и на исходной поверхности и после травления отношение компонент $\text{Sn}/(\text{Pb} + \text{Sn}) \approx 0.35$, что соответствует значению, при котором происходит инверсия зон в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, и несколько превышает объемное содержание олова ~ 0.3 . Известно, что в связи с более высоким значением химического сродства к кислороду у атомов олова, его содержание в собственном окисле твердого раствора всегда выше, чем в объеме [8]. Отметим также универсальность удаления собственных оксидов с поверхности полупроводников A3B5 при химической обработке в растворе HCl–iPA [9–11].

Обсуждение результатов

Из приведенных выше экспериментальных результатов следует, что наблюдаемые изменения ВАХ и фототока, их релаксационный по времени характер определяется состоянием поверхности $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Рост тока сразу после химической обработки образцов (рис. 1–3) связан, по-видимому, с удалением собственного окисла и изменением состава вблизи поверхности. Согласно фазовой диаграмме системы „Pb–Sn–Te–O“ [8], при нормальных условиях в атмосфере на поверхности твердого раствора формируется неоднородный по толщине окисел: на поверхности присутствует окисная фаза TeO^2 , ниже SnO_2 , TeO и TeO_x . После экспозиции образца на воздухе в течение двух лет толщина окисла возрастает

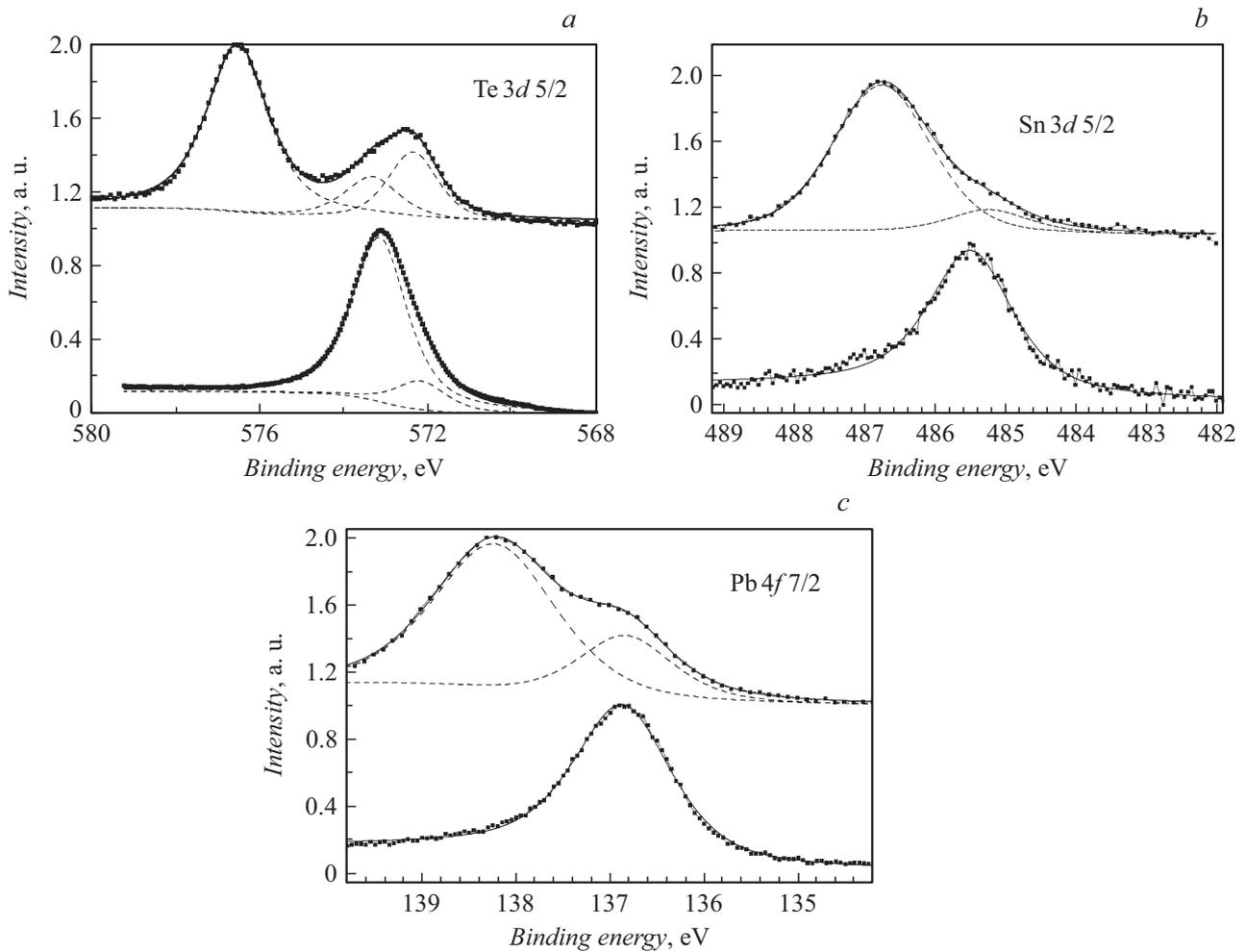


Рис. 5. РФЭ спектры образца PbSnTe: *a* — пик Te 3d; *b* — пик Pb 4f; *c* — пик Sn 3d (вверху — до травления, внизу — после травления, черные квадраты — эксперимент, линия — описывающая кривая, штриховая — элементы разложения кривой).

до 20 nm на SnTe, чего не наблюдается для соединения PbTe.

Наличие в окисном слое какого-либо компонента с металлической проводимостью могло бы объяснить появление омического участка на ВАХ. Однако с течением времени толщина окисного слоя растет, что должно было бы увеличивать значение этого явления, а в эксперименте наблюдается обратная по времени зависимость.

После травления, как показывают исследования поверхности, происходит изменение толщины и состава окисла на поверхности, что может приводить к изменению типа ловушек (быстрые или медленные уровни захвата) и их параметров. Величина захваченного на поверхность заряда, которая зависит от концентрации поверхностных состояний и времени жизни захваченных носителей заряда, может существенно образом изменять проводимость пленок. Подтверждением этому может служить динамика изменения фототока до и после обработки поверхности (рис. 3). Кривые релаксации не описываются простой экспоненциальной зависимостью

с одной постоянной времени, а содержат несколько временных интервалов. Особенно наглядно от обработки поверхности изменяется время нарастания на начальном участке релаксационных кривых фототока. Аппроксимируя этот участок экспонентой, можно оценить характерные постоянные времена τ для кривых нарастания. Начальные кривые нарастания имели $\tau \sim 400$ s. После химической обработки поверхности $\tau \sim 30$ s, что указывает на смену преобладающего типа ловушек захвата.

Нельзя также исключить того, что наличие самой поверхности является фактором, приводящим к модификации ее электронных свойств, которые становятся преобладающими с „вымороженным“ объемом. Проведенное систематическое исследование дисперсии поверхностных состояний $Pb_{1-x}Sn_xTe$ от концентрации Sn (x) показало, что переход между топологической и тривиальной фазами на поверхности может начинаться с $x \approx 0.25$ (ширина запрещенной зоны при комнатной температуре около 60 meV) [12]. Как известно, в халькогенидных соединениях свинца, как и в других кристаллических материалах, понижение температуры

сопровождается сокращением длины связи (уменьшением постоянной решетки), при этом наблюдается уменьшение величины запрещенной зоны в отличие от „обычных“ полупроводников. По оценке, основанной на значении коэффициента термического расширения для PbTe, уменьшение постоянной решетки в интервале температуры (300–4) К составляет около 0.6%. Аналогичное сокращение параметра решетки происходит при увеличении содержания олова в составе твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$. В целом, изменение постоянной решетки при переходе от SnTe к PbTe составляет около 1.5%. В то же время, из-за возникновения оборванных валентных связей на поверхности, сокращение средней длины связи, согласно модели BOLS (bond-order-length-strength correlation mechanism), оценивается в 4% [13–15]. Сравнение расчетов с экспериментальными данными в этих работах демонстрирует хорошее согласие и проводится для достаточно широкого круга материалов [16]. Можно предположить, что сокращение средней длины связи на поверхности может приводить к „смыканию“ запрещенной зоны, или даже переходу в топологическое состояние [12], причем это может наблюдаться не на всей поверхности вследствие, например, флуктуации состава, так что выраженность этого эффекта на разных образцах будет разная. Модификация электронной структуры даже на части поверхности может быть причиной наблюдаемых изменений ВАХ структур, так как области с „металлической“ проводимостью могут „шунтировать“ транспорт в объеме полупроводника.

Заключение

В работе получены эпитаксиальные слои $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ с составом $0.28 \leq x \leq 0.32$ и концентрацией In (0.5–3) at.%, имеющие низкую объемную проводимость при $T < 20$ К. Проведены исследования физико-химического состояния поверхности методом РФЭС и проводимости пленок в зависимости от химической обработки в растворе изопропилового спирта, насыщенного соляной кислотой. Показано, что существенная трансформация ВАХ (увеличение тока до 10^4 раз), количественные и качественные изменения фототока и его релаксационных зависимостей от времени при обработке поверхности связаны с удалением собственных оксидов с поверхности. Согласно полученным результатам сделано предположение, что вероятными причинами подобных изменений после удаления собственных оксидов может быть образование областей с „металлической“ проводимостью, а также изменение пространственного и энергетического распределения поверхностных состояний.

Благодарности

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении эксперимента Б.М. Кучумову, А.И. Антоненко и Е.Л. Молодцовой.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Liu J.W., Duan W.H., Fu L. // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 88. P. 241303(R).
- [2] Xu S.Y., Liu C., Alidoust N., Neupane M., Qian D., Belopolski I., Denlinger J.D., Wang Y.J., Lin H., Wray L.A., Landolt G., Slomski B., Dil J.H., Marcinkova A., Morosan E., Gibson Q., Sankar R., Chou F.C., Cava R.J., Bansil A., Hasan M.Z. // Nat. Commun. 2012. Vol. 3. P. 1192.
- [3] Калужная Г.А., Куселева К.В. // Тр. Физического ин-та. 1987. Т. 177. № 5.
- [4] Zhong R., He X., Schneeloch J.A., Cheng Zhang, Tiansheng Liu, Pletikosić I., Yılmaz T., Sinkovic B., Qiang Li, Wei Ku, Valla T., Tranquada J.M., Genda Gu. // Phys. Rev. B. 2015. Vol. 91. P. 195321.
- [5] Tereshchenko O.E., Chikichev S.I., Terekhov A.S. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. Vol. 17. P. 2655.
- [6] Ищенко Д.В., Кучумов Б.М. // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 4. С. 301.
- [7] Klimov A.E., Shumsky V.N. // Phys. B: Condens.Matter. 2009. Vol. 404. P. 5028.
- [8] Berchenko N.N., Nikiforov A.Yu., Fadeyev S.V. // Surf. Interface Anal. 2006. Vol. 38. P. 518.
- [9] Tereshchenko O.E., Terekhov A.S., Paget D., Chiaradia P., Bonnet J.E., Belkhou R., Taleb-Ibrahimi A. // Surf. Sci. 2002. Vol. 507–510. P. 411.
- [10] Tereshchenko O.E., Shaibler G.E., Yaroshevich A.S., Shevelev S.V., Terekhov A.S., Lundin V.V., Zavarin E.E., Besyulkin A.I. // Phys. Solid State. 2004. Vol. 46. P. 1949.
- [11] Tereshchenko O.E. // Appl. Surf. Sci. 2006. Vol. 252. P. 7684.
- [12] Tanaka Y., Sato T., Nakayama K., Souma S., Takahashi T., Ren Z., Novak M., Segawa K., Ando Y. // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 87. P. 155105.
- [13] Sun C.Q., Li C.M., Bai H.L., Jiang E.Y. // Nanotech. 2005. Vol. 16. N 8. P. 1290.
- [14] Sun C.Q. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 045105.
- [15] Zhang X., Wang T., Chen W., Wang S., Peng D. // Frontiers in Phys. 2017. Vol. 5. N 1.
- [16] Sun C.Q. // Progress in Solid State Chem. 2007. Vol. 35. N 1. P. 1.