

02

## Синхротронное фотоэмиссионное исследование пленочных структур оксид/GaSb, модифицированных примесью цинка

© С.В. Сорокина, В.П. Хвостиков, М.В. Кузьмин

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,  
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: svsorokina@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 02.12.2025 г.

В окончательной редакции 02.12.2025 г.

Принята к публикации 26.03.2026 г.

Методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с применением синхротронного излучения исследованы приборные структуры на основе GaSb, полученные диффузией цинка из газовой фазы. Показано, что способ создания оксидной пленки на GaSb существенным образом влияет на концентрацию атомов Zn в приповерхностной области подложки и что данная примесь, в свою очередь, улучшает полезные свойства пассивирующего слоя. Результаты демонстрируют высокий потенциал метода фотоэлектронной спектроскопии для диагностики приборных полупроводниковых структур на атомном уровне.

**Ключевые слова:** фотоэлектронная спектроскопия с применением синхротронного излучения, GaSb, оксид, диффузия, фотоэлектрический преобразователь.

DOI: 10.61011/OS.2026.04.63018.8846-25

### Введение

Поверхности полупроводников при взаимодействии с окружающей средой подвержены окислению даже в вакуумных условиях при остаточном давлении  $\sim 10^{-7}$ – $10^{-6}$  mbar и выше [1]. В оксидных пленках, спонтанно образующихся на таких поверхностях, как правило, отсутствует дальний порядок и содержится большое количество оборванных связей. Это может приводить к появлению нежелательных состояний в запрещенной зоне и, как следствие, ухудшать работу полупроводниковых приборов. Поэтому детальное, на атомном уровне, понимание механизмов формирования и физико-химических свойств интерфейсов оксид/полупроводник в приборных структурах, с одной стороны, и использование контролируемых условий для их роста, с другой, должно способствовать развитию технологий и созданию материалов с заданными параметрами.

Одной из важных практических систем, в которых свойства пленки поверхностного оксида играют значительную роль, являются фотоэлектрические преобразователи на основе антимонида галлия [2–10]. Большинство преобразователей солнечного, теплового и лазерного излучения получают диффузией примеси в GaSb-подложку [2–9]. При этом замена естественного окисла на ее поверхности на пленку, создаваемую в электролите в контролируемых условиях (анодный оксид), может улучшить характеристики получаемых структур. Так, ранее в технологии GaSb-преобразователей анодные оксидные пленки успешно использовались для ускорения проникновения цинка при формировании  $p$ – $n$ -перехода [2,7], создания простейших просветляющих покрытий [2,3,6,9], управления поверхностной концен-

трацией примеси в фотоактивной области [2–4,9] и формирования приборной структуры со сложным профилем [2,5].

Из сказанного выше ясно, что для дальнейшего совершенствования полупроводниковых устройств на основе антимонида галлия необходимы сравнительные исследования приборных структур оксид/GaSb, полученных в различных условиях. До настоящего времени число таких работ в литературе очень ограничено [11–13]. Чтобы восполнить (хотя бы частично) указанный пробел, в настоящей статье для таких систем проведен сравнительный анализ фазового состава с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) высокого разрешения в том ее варианте, в котором регистрируются электроны, выходящие с остовных (внутренних) уровней атомов (core-level photoelectron spectroscopy), а их фотоионизация производится с помощью синхротронного излучения [14]. Остовные электроны в отличие от валентных локализованы вблизи атомного ядра и по этой причине химически инертны, т.е. не участвуют напрямую в образовании связей между атомами. Однако энергия остовных оболочек очень чувствительна к изменению химического окружения и электронного состояния атомов (например, при окислении поверхности полупроводникового кристалла). Отсюда следует, что анализ тонкой структуры фотоэлектронных спектров остовных уровней и определение из них энергетических сдвигов для различных атомов в пленочных структурах дают возможность получать информацию о природе различных фаз в данных системах. Важную роль в таких исследованиях играет синхротронное излучение, так как его применение позволяет варьировать глубину выхода фотоэлектронов из образца и оптимизировать чувстви-

тельность регистрируемых спектров к поверхности и объему.

В более ранних работах методом ФЭС высокого разрешения с применением синхротронного излучения были исследованы структуры вида оксид-GaSb(100), которые создавались в вакуумных условиях путем экспозиции подложки с атомно-чистой поверхностью в молекулярном кислороде при заданной дозе (dry oxidation) [15]. Полученные в этих работах данные, несмотря на их фундаментальную значимость, не всегда могут прояснить вопросы, касающиеся технологии приборных структур. В настоящем исследовании представлены результаты ФЭС для структур на основе GaSb, применяемых непосредственно при изготовлении фотоэлектрических преобразователей. Его целью было установить, какие различия наблюдаются для образцов с оксидными слоями двух типов, и, в конечном счете, выяснить, какова роль оксида на поверхности антимида галлия при формировании  $p-n$ -перехода в объеме подложки посредством диффузии цинка. Предполагается, что полученные данные позволят сформулировать важные рекомендации для улучшения технологического процесса, а также продемонстрируют хороший потенциал метода ФЭС для проведения диагностики приборных структур.

## Методика эксперимента

Формирование образцов проводилось в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Использовались подложки  $n$ -GaSb(100), легированные теллуrom. Поверхность подложек была покрыта слоем естественного оксида или оксидным слоем, создаваемым преднамеренным анодированием [2,3]. Далее такие пленочные структуры будут обозначаться цифрами 1 и 2 соответственно. При анодировании подложка выдерживалась в электролите на основе 3%-ного раствора винной кислоты и этиленгликоля в пропорции 1:2 с добавлением  $\text{NH}_4\text{OH}$  для получения pH 6 [16,17]. Толщина полученного таким образом оксидного покрытия была  $\sim 40$  nm. Скорость приращения оксида составляла 2.2 nm/V [2,3], а подаваемая плотность тока — 1–5 mA/cm<sup>2</sup>. Пленки, формируемые указанным способом, имеют высокую однородность по толщине и хорошую повторяемость. Кроме того, данный режим предотвращает эрозию подложки [17]. Диффузия цинка из газовой фазы проводилась в подложки с оксидными пленками обоих типов в потоке водорода в квазизамкнутой графитовой камере на установке жидкофазной эпитаксии при температуре  $\sim 450^\circ\text{C}$ . Глубина  $p-n$ -перехода в образцах 1 и 2 составляла  $\sim 0.5$ – $1.0$   $\mu\text{m}$  [2,4]. После диффузии цинка образцы исследовались методом ФЭС.

Фотоэмиссионные измерения проводились на экспериментальной станции НАНОФЭС специализированного источника синхротронного излучения КИСИ-Курчатов [18,19]. Спектры регистрировались с помощью полусферического анализатора SPECS Phoibos 225

при комнатной температуре и нормальном угле выхода электронов из образца. Энергетическое разрешение составляло  $\sim 0.25$  eV (при энергии фотонов  $h\nu = 900$ – $1100$  eV). Область засветки поверхности фотонным пучком была  $100 \times 300$   $\mu\text{m}$ .

## Особенности разложения спектров

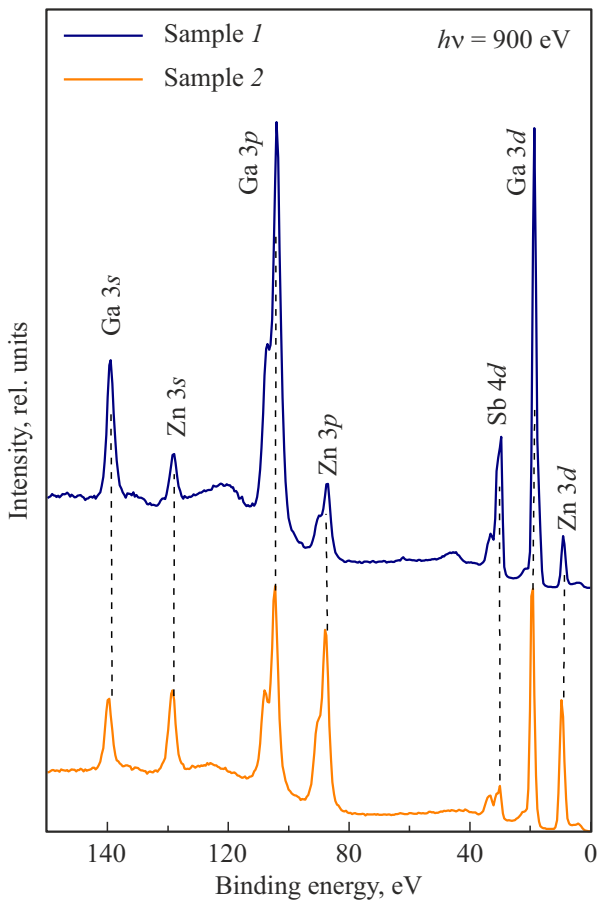
Количественный анализ фотоэлектронных спектров проводился путем их разложения на компоненты методом наименьших квадратов. Фон из спектров вычитался методом Ширли (Shirley) [20]. В разложении использовались линейные комбинации модельных функций Фойгта (Voigt), представляющих собой свертку лоренцевой и гауссовой форм линии. Для уровней Zn 2*p*, Sb 3*d* и Ga 3*d* величины спин-орбитального расщепления (spin-orbit splitting) были равны соответственно 22.97, 9.38 и 0.43 eV. Отношение интенсивности двух подуровней дублетов  $2p_{1/2}$ – $2p_{3/2}$  составляло 1:2, а дублетов  $3d_{3/2}$ – $3d_{5/2}$  — 2:3. Лоренцево (или естественное) уширение линий, обусловленное конечностью времени жизни дырки на основном уровне в возбужденном состоянии атома, было 0.10 eV для уровней Zn 2*p*, 0.04 eV для Sb 3*d* и 0.15 eV для Ga 3*d*. Все указанные выше параметры не изменялись в процессе разложения. Варьируемыми параметрами были количество компонент в спектре, их интенсивность, энергетическое положение и гауссово уширение.

При разложении O 1*s*- и 2*s*-спектров использовались линейные комбинации синглетов, которые описывались гауссовым профилем с небольшой добавкой лоренцевой формы. Наилучшее воспроизведение экспериментальных данных было получено в случае, когда вклад лоренциана составлял от 0 до 4% от общей интенсивности компонент. Этот результат хорошо согласуется с недавно полученными данными [21–24].

Для всех спектров критерием выбора оптимальной схемы разложения было использование минимально возможного числа компонент ( $N$ ). Это означает, что введение новой, дополнительной компоненты в разложение, т.е. применение схемы с числом компонент, равным  $N + 1$ , уже фактически не улучшает качество декомпозиции. В то же время использование схемы с меньшим числом компонент, например  $N - 1$ , еще не позволяет точно воспроизвести экспериментальные данные. Другие особенности процедуры подгонки спектров можно найти в публикациях [25,26].

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены обзорные фотоэлектронные спектры для пленочных структур 1 и 2 при энергии фотонов  $h\nu = 900$  eV. Глубина, с которой они позволяют получать информацию, составляет  $\sim 5.4$ – $6.4$  nm (эта величина принималась равной  $3\lambda$ , где  $\lambda$  — длина свободного пробега электронов с кинетической энергией



**Рис. 1.** Обзорные фотоэлектронные спектры образцов 1 и 2. На оси абсцисс отложена энергия связи. Энергия фотонов равна 900 eV.

~ 720–900 eV). Как видно из рис. 1, для обеих структур наблюдается ряд линий, обусловленных эмиссией электронов с различных основных уровней атомов Sb, Ga и Zn (отмечены на графике). Из их сравнения сразу можно сделать несколько важных выводов. Во-первых, как следует из анализа интенсивностей пиков Zn 3s, Zn 3p и Zn 3d, содержание цинка в образце 2 выше, чем в образце 1. Этот результат хорошо согласуется с данными предыдущих исследований, выполненных с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов [2]. Также обращает на себя внимание, что величины сигналов цинка сопоставимы с аналогичными величинами для галлия и сурьмы, приведенными на рис. 1. С учетом вероятности фотоионизации соответствующих основных оболочек [27] это означает, что концентрация атомов Zn в приповерхностных слоях образцов 1 и 2 составляет  $\sim 10^{21} - 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ .

Во-вторых, интенсивности линий галлия и особенно сурьмы для образца 1 заметно выше, чем интенсивности соответствующих линий для образца 2. Очевидно, одна из возможных причин такого различия может быть связана с повышенной концентрацией цинка во втором

образце. Действительно, чем больше его атомов внедрено в подложку, тем сильнее должна быть экранировка сигналов сурьмы и галлия. Другие возможные причины будут обсуждаться ниже.

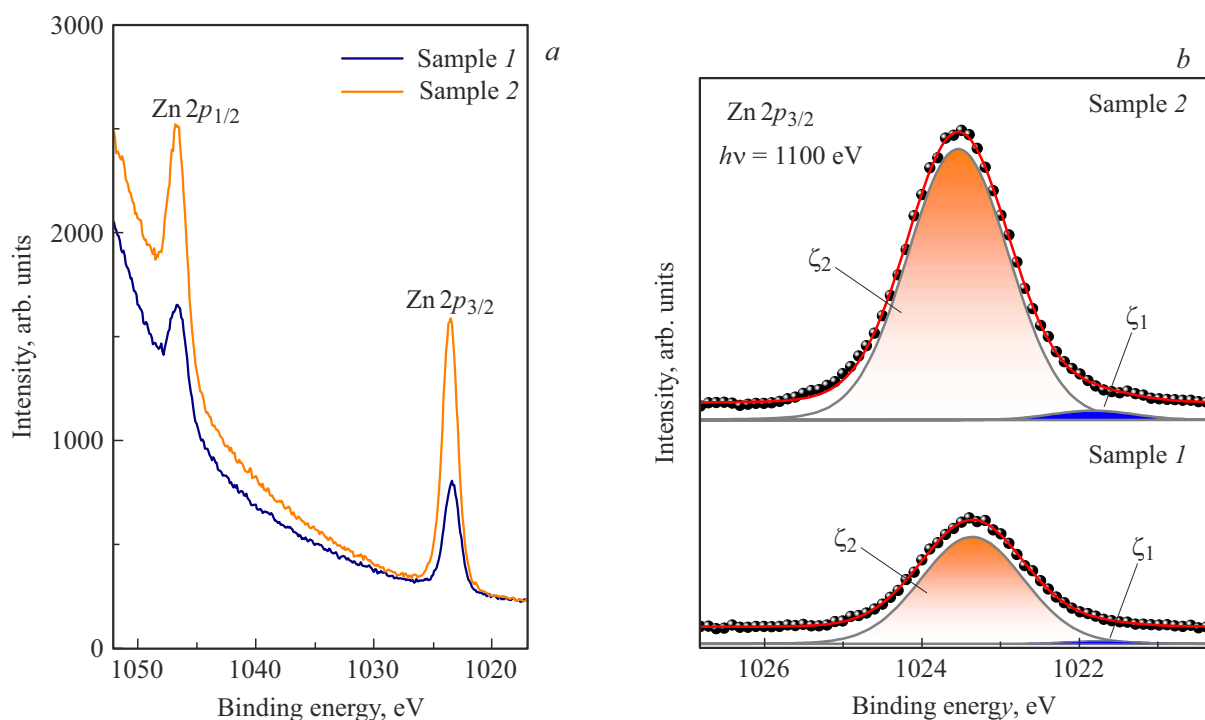
Наконец, в-третьих, форма линии Sb 4d существенно изменяется при переходе от одного образца к другому. Это свидетельствует о том, что электронное и химическое состояние атомов сурьмы в исследованных структурах неэквивалентно. Таким образом, перечисленные выше особенности спектров на рис. 1 позволяют заключить, что фазовый состав пленочных структур оксид-GaSb и концентрация внедренных в них атомов Zn зависят от способа создания оксидной пленки на поверхности подложки.

Для получения более подробной информации был проведен количественный анализ тонкой структуры фотоэлектронных линий. Разложение спектров проводилось для уровней, которые имеют наибольшие сечения фотоионизации [27]. Для галлия и сурьмы таковыми являются 3d-уровни. Для галлия энергия связи 3d-оболочки равна  $\sim 19 \text{ eV}$ , что при энергии возбуждения 900 eV соответствует глубине выхода электронов  $\sim 5.8 \text{ nm}$ . Для сурьмы энергия связи 3d<sub>3/2</sub>- и 3d<sub>5/2</sub>-подуровней равна 537 и 528 eV соответственно. В этом случае глубина выхода составляет примерно 2.7 nm.

Еще одной особенностью 3d-спектров Ga и Sb является то, что они частично перекрываются с фотоэмиссией кислорода, а именно с линиями O 1s ( $\sim 23 \text{ eV}$ ) и O 2s ( $\sim 531 \text{ eV}$ ) соответственно. Это означает, что декомпозиция таких спектров позволяет одновременно получать информацию о химическом и электронном состояниях атомов всех трех элементов в пленочных структурах.

Что же касается фотоэмиссии цинка, то для этого элемента наиболее интенсивной является 2p-линия. Энергия связи ее 2p<sub>1/2</sub>- и 2p<sub>3/2</sub>-подуровней равна  $\sim 1145$  и  $1122 \text{ eV}$  соответственно. Поэтому для регистрации такого спектра в настоящей работе использовалась энергия возбуждения  $h\nu = 1100 \text{ eV}$ . Глубина выхода электронов при данных условиях составляла  $\sim 1.34 \text{ nm}$ .

Спектры 2p-уровня Zn для структур 1 и 2 приведены на рис. 2, а. Из их сравнения видно, что количество цинка во второй структуре примерно вдвое превышает его количество в первой. Результаты разложения этих спектров показаны на рис. 2, б (для наглядности на нем присутствуют данные только для 2p<sub>3/2</sub>-подуровня). Экспериментальные точки изображены круглыми символами. Результаты количественного анализа представлены сплошными линиями. Еще до проведения разложения можно заметить, что оба максимума на рис. 2, б имеют, строго говоря, асимметричную форму: их „центр тяжести“ немного смещен в область более низких энергий. Это означает, что спектры не могут быть описаны с помощью единственного спин-орбитального дублета и что в каждой пленочной структуре есть неэквивалентные атомы цинка с разным окружением. Действительно, согласно проведенному анализу, для воспроизведения тонкой структуры спектров на рис. 2



**Рис. 2.** (а) Спектры  $2p$ -уровня Zn и (b) результаты их разложения для образцов 1 и 2. На графике (b) приведены данные только для  $2p_{3/2}$ -подуровня. Энергия фотонов  $h\nu = 1100$  eV. Другие подробности в тексте.

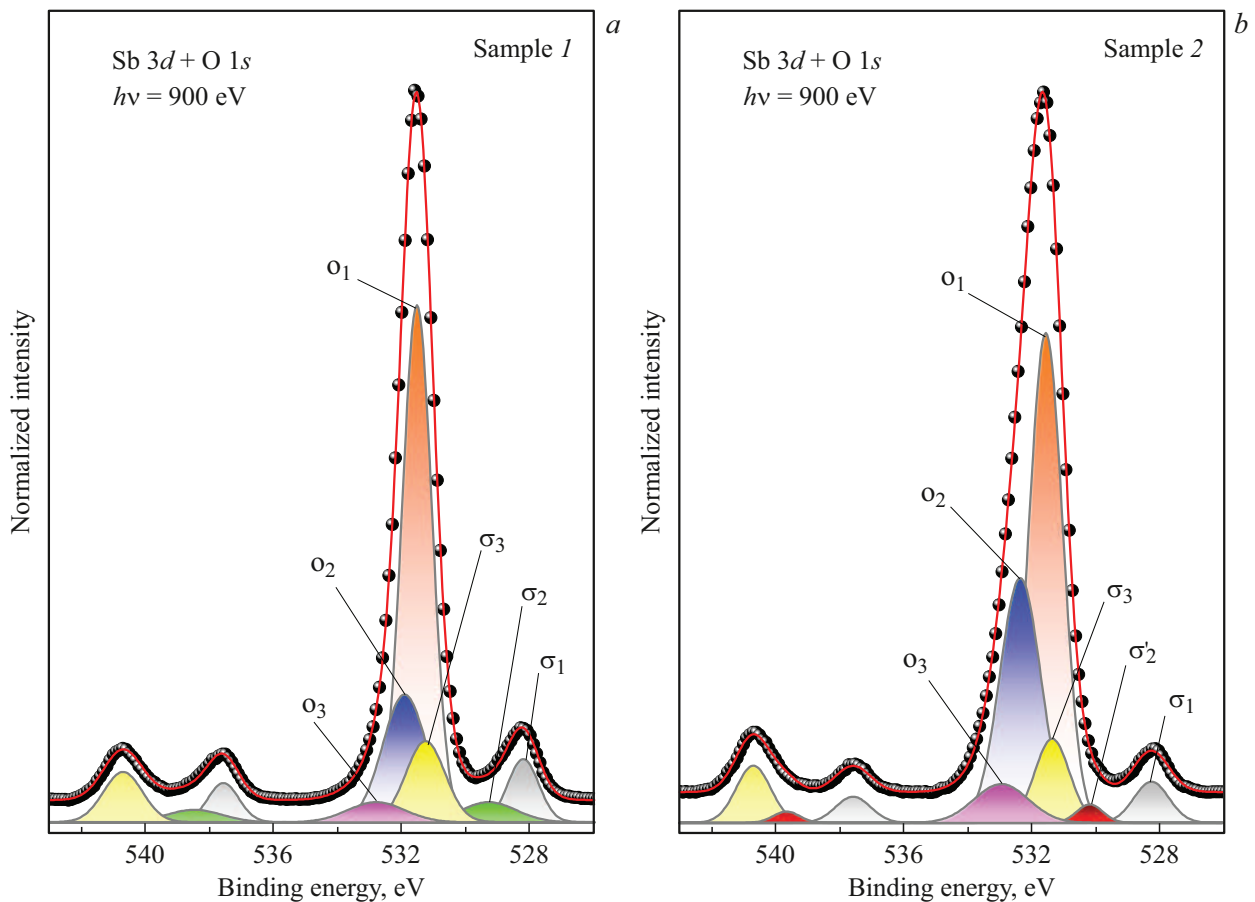
необходимы две компоненты. Одна из них ( $\zeta_1$ ) находится при энергии  $\sim 1021.7$  eV (рис. 2, b). Она необходима для точной подгонки низкоэнергетического „хвоста“ линий. Другая компонента ( $\zeta_2$ ) обнаружена в области энергий  $\sim 1023.4$ – $1023.5$  eV. Ее сдвиг относительно  $\zeta_1$  составляет  $\sim 1.7$ – $1.8$  eV. Величины гауссова уширения  $\zeta_1$  и  $\zeta_2$  равны 1.16 и 1.48 eV соответственно. Таким образом, атомы Zn, внедренные в пленочные структуры 1 и 2, могут находиться в двух химических состояниях.

Положение пика  $\zeta_1$  на шкале энергий соответствует эмиссии из металлического цинка [28]. В исследованных образцах атомы Zn в принципе могут взаимодействовать с атомами Sb, Ga и/или O. Электроотрицательность атомов Sb (2.05) и Ga (1.81) не очень сильно отличается от аналогичного значения для Zn (1.65). Это означает, что при образовании связей между этими атомами, например Zn-Sb, существенного переноса заряда, скорее всего, не происходит, и, следовательно, энергия связи  $2p$ -уровня атомов цинка, окруженных атомами Sb и/или Ga, должна не сильно отличаться (в рамках модели начального состояния) от аналогичной энергии для металлического цинка.

Иную картину следует ожидать в случае, когда атомы Zn образуют связи с атомами O. Значительное различие в их электроотрицательности (1.65 и 3.44 соответственно) должно обуславливать существенное перетекание заряда от металла к кислороду. Это должно привести к заметному понижению  $2p$ -уровня в атомах цинка и, как

следствие, к смещению соответствующей компоненты в фотоэлектронных спектрах в область больших энергий связи.

Из только что проведенного рассмотрения легко понять атомную природу компонент  $\zeta_1$  и  $\zeta_2$ . Первая может быть приписана атомам Zn, которые окружены атомами подложки и не вступают в обменное взаимодействие с кислородом. Вторая же соответствует атомам Zn, которые образуют связи с атомами O. Соотношение интенсивностей пиков  $\zeta_1$  и  $\zeta_2$  на рис. 2, b равно 1:42 для структуры 1 и 1:34 для структуры 2. Из этого можно сделать вывод, что почти все атомы протиффундированной примеси в пленочных структурах вступают в реакцию с кислородом и образуют оксид. Такой вывод неудивителен. Прочность связей Zn-O существенно превосходит прочность связей Zn-Zn: энергия разрыва первых (65 kcal/mol) существенно выше, чем вторых (4.4 kcal/mol) [29]. Это означает, что образование оксида цинка в исследованных структурах энергетически выгодно. Отсутствие других компонент, обусловленных связями атомов Zn с кислородом, свидетельствует о том, что положения таких атомов подобны. По-видимому, это связано с тем, что единственным устойчивым оксидом цинка при температурах  $\geq 200^\circ\text{C}$  является ZnO [30]. Полезные свойства этого оксида отмечались ранее для GaAs [31]. Данное соединение стабильно, оптически прозрачно, а его ультратонкие слои пассивируют поверхность полупроводника. При этом диффузия цинка является более простым и дешевым методом, чем атомно-



**Рис. 3.** Нормированные спектры Sb 3d- и O 1s-уровней и результаты их разложения для различных пленочных структур: *a* — образец 1, *b* — образец 2.

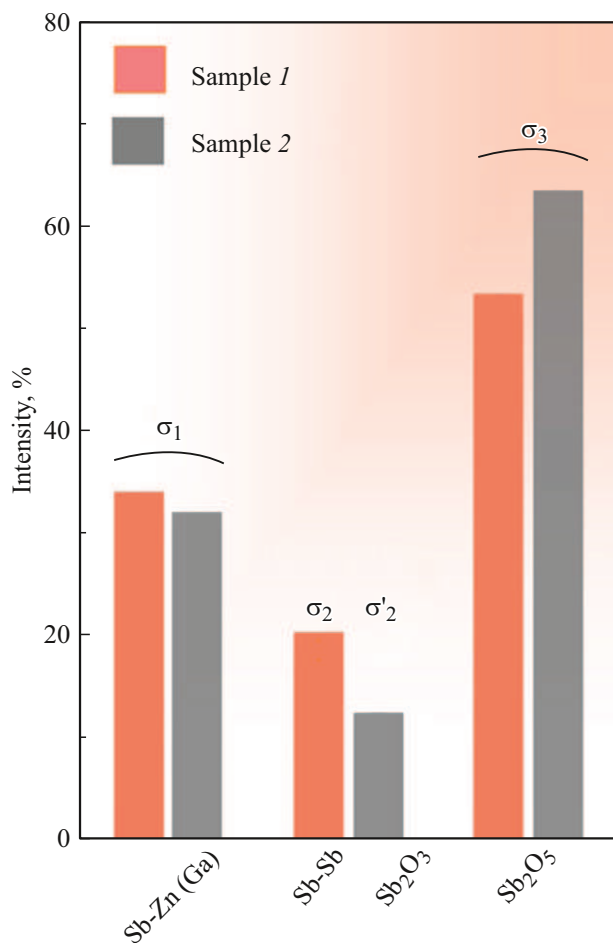
слоевое осаждение (atomic layer deposition), использованное в работе [31] для роста ZnO.

Теперь перейдем к сравнению тонкой структуры 3d-спектров Ga и Sb для образцов 1 и 2. Чтобы правильно их интерпретировать, вначале рассмотрим аналогичные спектры для монокристаллической подложки GaSb(100), на поверхности которой нет чужеродных атомов, и такой же подложки, покрытой оксидной пленкой. Подобные спектры и их интерпретацию можно найти в работе [15]. Кратко перечислим основные особенности. В сверхвысоком вакууме на чистой поверхности GaSb(100) образуется реконструкция с элементарной ячейкой  $(4 \times 3)$  [32,33]. Этот факт оказывает заметное влияние на вид фотоэлектронных линий. Спектр Sb 3d для такой подложки включает четыре спин-орбитальных дублета. Один из них обусловлен атомами Sb, образующими связи с атомами Ga в объеме кристалла (объемная компонента, энергия связи  $\sim 528.2$  eV). Еще один дублет обусловлен атомами Sb, которые связаны с атомами Ga на поверхности (его поверхностный сдвиг относительно объемной компоненты составляет  $-0.7$  eV). Остальные дублеты обусловлены атомами Sb, окруженными аналогичными атомами, на поверхности и в объеме (связи

Sb-Sb). Их энергетические сдвиги равны 0.35 и 0.8 eV соответственно.

Похожая, хотя и несколько упрощенная ситуация наблюдалась для Ga 3d-спектров [15]. Они включают объемную компоненту (связи Ga-Sb в объеме кристалла) и поверхностную компоненту (связи Ga-Sb на поверхности) со сдвигом, равным 0.66 eV.

После формирования слоя оксида на поверхности GaSb(100) (в [15] он создавался путем напуска  $O_2$  в вакуумную систему, доза составляла  $10^3-10^5$  Лэнгмюр (L), а температура подложки варьировала от комнатной до  $300^\circ C$ ) вид спектров претерпевал значительные изменения. Прежде всего в них появлялись новые компоненты, обусловленные связями атомов Sb и Ga с кислородом. В спектрах Sb 3d были обнаружены три новых дублета, смещенных на 1.9–3.2 eV в сторону больших энергий относительно объемной компоненты. Они были интерпретированы как эмиссия из атомов сурьмы в поверхностных фазах со средней стехиометрией  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_4$  и  $Sb_2O_5$ . Кроме того, в области энергий  $\sim 531-533$  eV на спектр Sb 3d налагалась 1s-линия кислорода, включающая три синглета (их сдвиги относительно  $3d_{5/2}$ -подуровня объемной компоненты Sb



**Рис. 4.** Отношение интенсивностей компонент в Sb 3d-спектрах для образцов 1 и 2. Интенсивность дана в процентном соотношении.

составляли 2.5–4.3 eV). Эти пики были приписаны различным атомам O, связанным с атомами Ga и/или Sb.

В 3d-спектре Ga после формирования пленки оксида появлялись две новые компоненты, обусловленные связями Ga-O с химическими сдвигами 0.9 eV (поверхностная фаза Ga<sub>2</sub>O) и 1.4 eV (поверхностная фаза Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Как и в случае сурьмы, такой спектр перекрывался с линией кислорода (O 2s). Эта линия была образована тремя синглетами со сдвигами в интервале ~ 3.1–5.0 eV (отсчет производился от положения 3d<sub>5/2</sub>-подуровня объемной компоненты Ga). Указанные синглеты были приписаны атомам O, находящимся в различном окружении атомами Ga и/или Sb. Более подробную информацию можно найти в работе [15].

Нормированные спектры Sb 3d и O 1s, полученные в настоящей работе для пленочных структур 1 и 2, представлены на рис. 3. Для структуры 1 (рис. 3, a) для точного воспроизведения формы линии требуются три спин-орбитальных дублета  $\sigma_1$ – $\sigma_3$ , обусловленных эмиссией из атомов сурьмы, и три синглета  $\sigma_1$ – $\sigma_3$ , обусловленных эмиссией из атомов кислорода. Их энер-

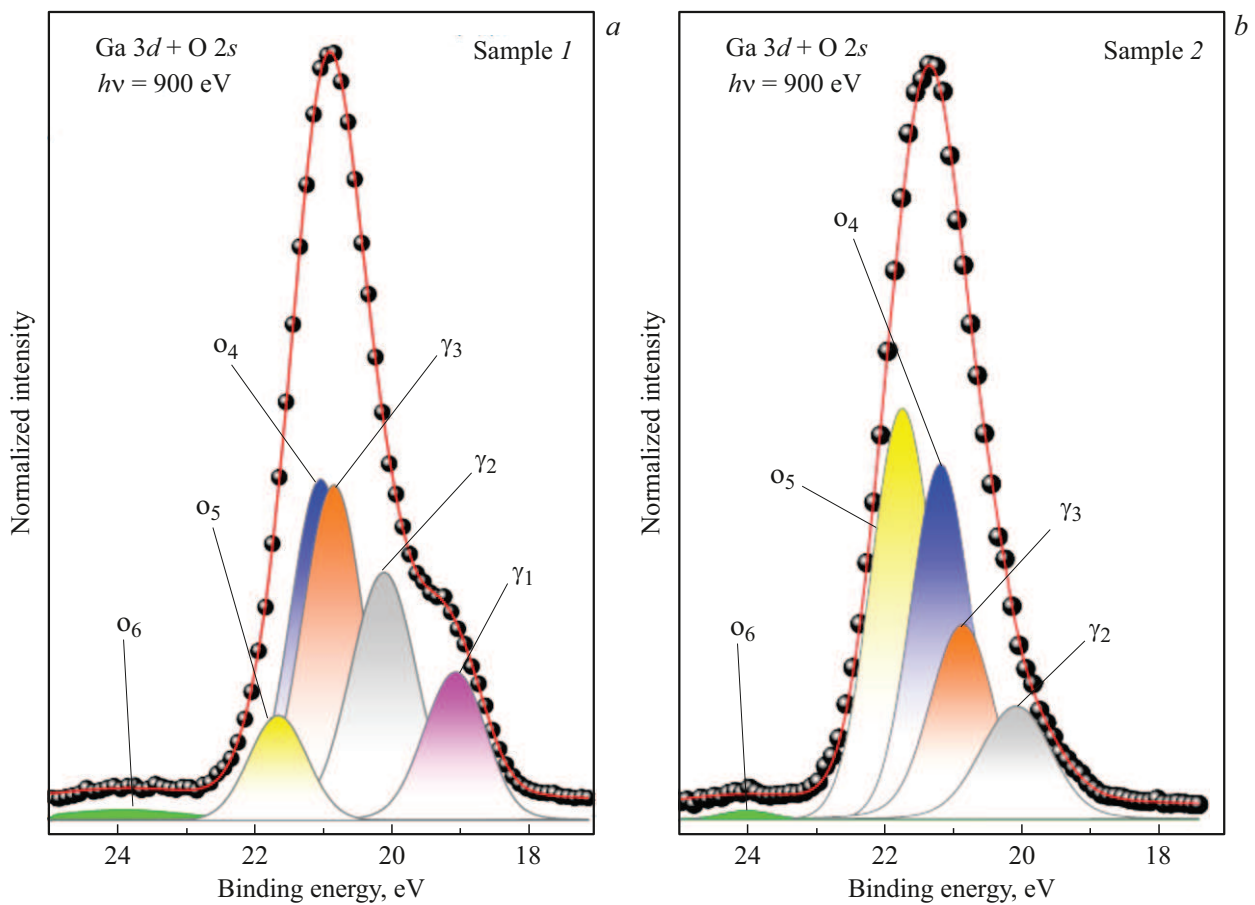
гетические сдвиги приведены в табл. 1. Необходимость использования в разложении дублетов  $\sigma_1$ – $\sigma_3$  вытекает из анализа спектральной линии в интервале энергий 536–541 eV. При этих энергиях спектр обусловлен эмиссией с 3d<sub>1/2</sub>-подуровня атомов Sb, а атомы O вклада не дают. Что же касается синглетов  $\sigma_1$ – $\sigma_3$ , то они необходимы для того, чтобы воспроизвести максимум в области энергий 531–532 eV. Таким образом, оптимальная схема разложения спектра на рис. 3, a включает шесть компонент. Это означает, что в пленочной структуре 1 имеется, как минимум, три неэквивалентных атома Sb и три неэквивалентных атома O.

Положение компоненты  $\sigma_1$  на шкале энергий очень близко к положению объемной компоненты для чистой подложки GaSb(100). На основании этого  $\sigma_1$  можно приписать атомам сурьмы, которые связаны с атомами цинка и/или галлия (табл. 1). Компоненты  $\sigma_2$  и  $\sigma_3$  смещены относительно  $\sigma_1$  в сторону более высоких значений энергии, а их сдвиги равны соответственно 1.0 и 3.1 eV. Сравнение этих величин со сдвигами в работе [15] дает основание предположить, что первая из этих компонент обусловлена атомами сурьмы, окруженными такими же атомами (Sb-Sb, металлическая сурьма), а вторая — атомами сурьмы, окруженными атомами кислорода в поверхностной фазе (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Следует отметить, что в спектре отсутствуют компоненты, которые могли бы быть приписаны поверхностной реконструкции (4 × 3). Этот результат неудивителен. Он свидетельствует, что оксидная пленка является сплошной и полностью покрывает поверхность подложки, что и приводит к уничтожению реконструкции (4 × 3).

Спектр образца 2 (рис. 3, b) также включает шесть компонент, три из которых обусловлены атомами Sb, а остальные — атомами O (табл. 1). Среди них два спин-орбитальных дублета ( $\sigma_1$  и  $\sigma_3$ ) наблюдаются при тех же самых энергиях, что и соответствующие компоненты на рис. 3, a. Следовательно, можно предположить, что атомная природа дублетов  $\sigma_1$  и  $\sigma_3$  в обоих структурах подобна. Компонента  $\sigma'_2$  на рис. 3, b имеет сдвиг 1.9 eV, и аналог для нее в структуре 1 (рис. 3, a) отсутствует. Учитывая положение на шкале энергии,  $\sigma'_2$  может быть интерпретирована как эмиссия из атомов сурьмы, находящихся в поверхностной фазе Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15]. Таким образом, Sb 3d-спектры на рис. 3 свидетельствуют, что пленочные структуры 1 и 2 имеют разный фазовый состав, а атомы сурьмы в них — неэквивалентное химическое окружение. Соотношение интенсивностей Sb 3d-компонент для каждого образца представлено в форме гистограммы на рис. 4. Из него можно сделать вывод, что при переходе от образца 1 к образцу 2 атомы сурьмы в большей степени становятся координированы атомами кислорода. Также следует отметить, что фаза металлической сурьмы (компонента  $\sigma_2$  на рис. 3, a) наблюдается только для структуры 1. В структуре 2 она отсутствует. С практической точки зрения наличие большого количества связей Sb-Sb приводит к снижению

**Таблица 1.** Компоненты, идентифицированные в спектрах на рис. 3, их энергетические сдвиги и предполагаемая атомная природа. Для кислорода сдвиги синглетов  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\sigma_3$  отсчитываются от положения  $3d_{5/2}$ -подуровня спин-орбитального дублета  $\sigma_1$  в спектрах сурьмы. Гауссово уширение Sb  $3d$ -компонент, кроме  $\sigma_2$ , равно  $\sim 1.2-1.3$  eV. Для  $\sigma_2$  оно составляет 2.0 eV. Для синглетов кислорода  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\sigma_3$  уширение равно 1.2, 1.6 и 2.0 eV соответственно

Образец 1			Образец 2		
Компонента	Сдвиг, eV	Атомная природа	Компонента	Сдвиг, eV	Атомная природа
$\sigma_1$ (Sb $3d$ )	0	Sb-Zn(Ga)	$\sigma_1$ (Sb $3d$ )	0	Sb-Zn(Ga)
$\sigma_2$ (Sb $3d$ )	1.0	Sb-Sb	$\sigma'_2$ (Sb $3d$ )	1.9	Sb-O ( $Sb_2O_3$ )
$\sigma_3$ (Sb $3d$ )	3.1	Sb-O ( $Sb_2O_5$ )	$\sigma_3$ (Sb $3d$ )	3.1	Sb-O ( $Sb_2O_5$ )
$\sigma_1$ (O $1s$ )	3.3	O-Ga	$\sigma_1$ (O $1s$ )	3.3	O-Ga
$\sigma_2$ (O $1s$ )	3.8	O-Zn	$\sigma_2$ (O $1s$ )	4.0	O-Zn
$\sigma_3$ (O $1s$ )	4.6	O-Sb	$\sigma_3$ (O $1s$ )	4.7	O-Sb



**Рис. 5.** Нормированные спектры Ga  $3d$ - и O  $2s$ -уровней и результаты их разложения для различных пленочных структур: *a* — образец 1, *b* — образец 2.

характеристик приборов, так как образование таких связей сопровождается формированием электронных состояний донорного типа в запрещенной зоне и пиннингом уровня Ферми [34]. Как показано выше, метод анодного окисления препятствует уменьшению степени окисления сурьмы в структуре диэлектрик/GaSb и позволяет успешно устранять такие связи в приповерхностной области образца. По-видимому, образование оксида цинка при анодном окислении дает возможность устранить и

пиннинг уровня Ферми в запрещенной зоне GaSb, как это наблюдалось для структур  $Al_2O_3/GaSb$  в [34].

Компоненты  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\sigma_3$  на рис. 3 имеют одинаковые или очень близкие сдвиги для обоих образцов (табл. 1). Компонента с наибольшим значением энергии ( $\sigma_3$ ) может быть приписана атомам кислорода, образующим связи с атомами Sb, а компонента с наименьшим значением ( $\sigma_1$ ) — атомам кислорода, образующим связи с атомами Ga. Такая интерпретация находится в полном

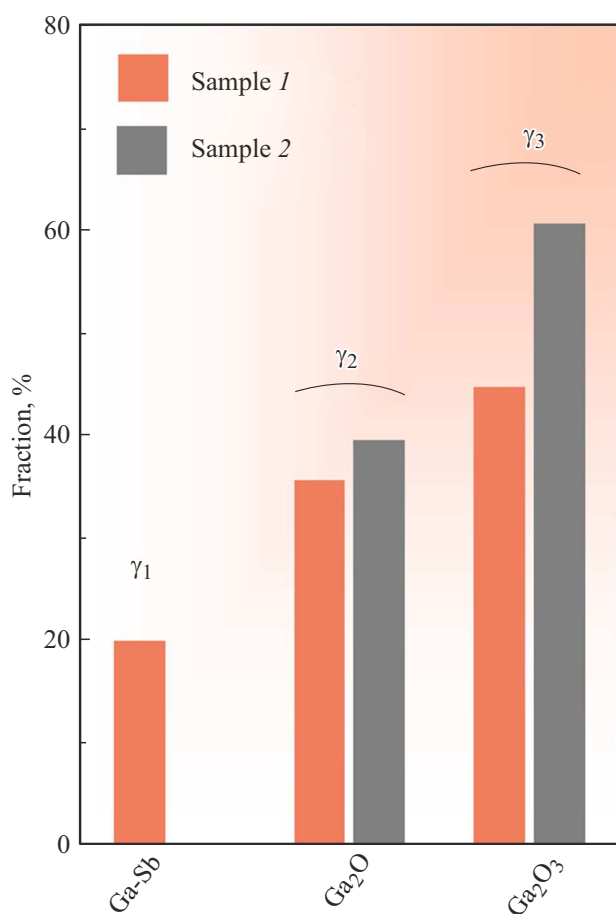


Рис. 6. То же, что и на рис. 4, но для Ga 3d-спектров.

согласии с выводами работы [15]. Что же касается синглета  $o_2$ , то его логично поставить в соответствие атомам кислорода, взаимодействующим с атомами цинка. Как видно из рис. 3, при переходе от структуры 1 к структуре 2 этот синглет заметно возрастает, что свидетельствует в пользу данной интерпретации. Из сравнения интенсивностей  $O 1s$ -компонент на рис. 3 также можно сделать предположение, что после диффузии цинка приповерхностные области в обеих структурах становятся обедненными сурьмой и обогащенными галлием. Скорее всего, при этом атомы Sb удаляются из образцов. Более подробно об этом будет сказано далее.

Спектры Ga 3d- и O 2s-уровней представлены на рис. 5. Для образца 1 (рис. 5, а) эмиссия из атомов Ga состоит из трех компонент  $\gamma_1$ – $\gamma_3$  (табл. 2). Как и в случае сурьмы, их интерпретация основана на результатах работы [15]. Компонента  $\gamma_1$  (энергия связи 19.1 eV) соответствует атомам, ближайшими соседями которых являются атомы Sb и которые не взаимодействуют с атомами O. Две других компоненты, смещенные в область более высоких энергий, могут быть приписаны атомам, связанным с кислородом в оксидных фазах Ga<sub>2</sub>O ( $\gamma_2$ ) и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\gamma_3$ ).

Для образца 2 в спектре наблюдаются только компоненты  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$ , а  $\gamma_1$  отсутствует. Скорее всего, это связано с повышенной концентрацией атомов цинка и кислорода в пленочной структуре и, следовательно, с увеличением толщины поверхностной пленки оксида, которая полностью экранирует атомы Ga, связанные с сурьмой. Распределение компонент  $\gamma_1$ – $\gamma_3$  по интенсивности в двух образцах показано на рис. 6. Из него видно, что, за исключением компоненты  $\gamma_1$ , пленочные структуры 1 и 2 имеют близкий фазовый состав. Доминирующей фазой в оксидных пленках этих структур является полуторный оксид Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вместе с тем Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не является вредным для приборов на основе соединений A<sub>3</sub>B<sub>5</sub> [35–37].

Спектры O 2s для образцов 1 и 2 включают три компоненты  $o_4$ – $o_6$  (табл. 2). Компонента  $o_6$  имеет сдвиг, равный 5.0 eV, и, согласно данным [15], может быть приписана кислороду, образующему связь с сурьмой. Интенсивность этой компоненты очень мала. Это подтверждает сделанный ранее вывод об обеднении поверхностных слоев сурьмой. Сдвиги и интенсивность двух других компонент позволяют предположить, что  $o_4$  и  $o_5$  обусловлены атомами O, связанными с галлием и цинком соответственно. Интенсивность пика  $o_5$  для образца 2 заметно превышает интенсивность аналогичного пика для образца 1, что находится в согласии с полученными выше результатами.

Еще одним важным выводом из результатов на рис. 5 является то, что в Ga 3d-спектрах отсутствуют компоненты, которые могли бы быть приписаны металлическому галлию. Действительно, с энергетической точки зрения образование связей Ga-Ga (энергия разрыва 32 kcal/mol) менее выгодно, чем Sb-Sb, Sb-O и Ga-O (энергии разрыва 70, 92 и 90 kcal/mol соответственно) [29].

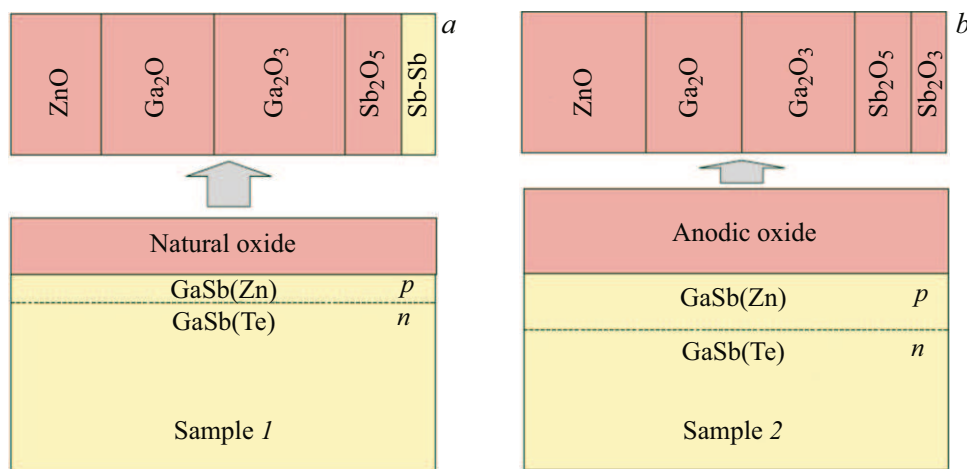
Полученные результаты могут быть обобщены в виде двух диаграмм, представляющих схематически фазовый состав исследованных пленочных структур. Они приведены на рис. 7. Как изображено на них, диффузия цинка в структуры оксид/GaSb приводит к качественной трансформации поверхностной пленки: значительную долю в ней после диффузии занимает соединение ZnO, обладающее хорошими пассивирующими свойствами. При этом доля оксидов сурьмы, которые не обладают подобными свойствами, существенно уменьшается. Последние могут создавать центры рекомбинации и рассеяния в запрещенной зоне антимоноида галлия. Таким образом, активное образование ZnO в процессе диффузии позволяет уменьшить количество этих вредных для оптоэлектронных устройств оксидов, а наличие толстых анодированных пленок на поверхности GaSb усиливает этот эффект.

## Заключение

С помощью ФЭС высокого разрешения с применением синхротронного излучения исследованы структуры

**Таблица 2.** Компоненты, идентифицированные в спектрах на рис. 5, их энергетические сдвиги и предполагаемая атомная природа. Для синглетов кислорода  $o_4$ ,  $o_5$  и  $o_6$  сдвиги отсчитываются от положения  $3d_{5/2}$ -подуровня спин-орбитального дублета галлия  $\gamma_1$  для образца 1. Гауссово уширение Ga  $3d$ -компонент равно  $\sim 0.8$ – $0.9$  eV. Для синглетов кислорода  $o_4$  и  $o_5$  оно составляет  $\sim 1.0$  eV, а для  $o_6$  –  $2.0$  eV

Образец 1			Образец 2		
Компонента	Сдвиг, eV	Атомная природа	Компонента	Сдвиг, eV	Атомная природа
$\gamma_1$ (Ga $3d$ )	0	Ga-Sb		–	
$\gamma_2$ (Ga $3d$ )	1.0	Ga-O ( $Ga_2O$ )	$\gamma_2$ (Ga $3d$ )	1.0	Ga-O ( $Ga_2O$ )
$\gamma_3$ (Ga $3d$ )	1.8	Ga-O ( $Ga_2O_3$ )	$\gamma_3$ (Ga $3d$ )	1.8	Ga-O ( $Ga_2O_3$ )
$o_4$ (O $2s$ )	2.1	O-Ga	$o_4$ (O $2s$ )	2.2	O-Ga
$o_5$ (O $2s$ )	2.7	O-Zn	$o_5$ (O $2s$ )	2.8	O-Zn
$o_6$ (O $2s$ )	5.0	O-Sb	$o_6$ (O $2s$ )	5.0	O-Sb



**Рис. 7.** Фазовый состав оксидных пленок в образцах: *a* — 1 и *b* — 2. Диаграмма отображает свойства пленочных структур качественно, но не количественно.

для фотоэлектрических преобразователей, полученные диффузией цинка в GaSb через пленки естественного и анодного оксидов. Количественный анализ Zn  $2p$ -спектров показал, что способ создания такой пленки определяет количество атомов цинка, внедренных в образец и что практически все атомы примеси образуют соединение с кислородом в приповерхностной области. Из анализа  $3d$ -спектров Sb и Ga и  $1s$ - и  $2s$ -спектров кислорода сделаны выводы о фазовом составе оксидных пленок. В частности, показано, что анодирование позволяет устранить связи Sb-Sb, а диффузия цинка — значительно уменьшить содержание сурьмы. В то же время внедрение цинка и метод роста оксидного слоя практически не влияют на соединения атомов галлия. Полученные данные подтверждают полезную роль анодирования подложек GaSb и проясняют важные аспекты при внедрении цинка в такие структуры, что необходимо учитывать при разработке полупроводниковых технологий. По-видимому, данные закономерности применимы и к другим полупроводникам  $A_3B_5$ , что открывает новые возможности для повышения характеристик широкого класса оптоэлектронных приборов. Кроме того, приве-

денные результаты демонстрируют высокий потенциал метода ФЭС с использованием синхротронного излучения для диагностики приборных структур.

### Благодарности

Авторы благодарят сотрудников экспериментальной станции НАНОФЭС Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований за помощь при проведении эксперимента.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] P. Laukkanen, M.P.J. Punkkinen, M. Kuzmin, K. Kokko, X. Liu, B. Radfar, V. Vähänissi, H. Savin, A. Tukiainen, T. Hakkarainen, J. Viheriälä, M. Guina. Rep. Prog. Phys., **87** (4), 044501 (2024). DOI: 10.1088/1361-6633/ad2ac9
- [2] С.В. Сорокина. *Фотоэлектрические преобразователи энергии на основе антимонида галлия и твердых*

- растворов. Дис. канд. ф.-м. наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, СПб., 1999).  
URL: [https://rusneb.ru/catalog/000199\\_000009\\_000239596/](https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_000239596/)
- [3] S.V. Sorokina, V.P. Khvostikov, M.Z. Shvarts. In: *Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (Nice, France, 1995), p. 61.
  - [4] В.М. Андреев, В.П. Хвостиков, О.А. Хвостикова, С.В. Сорокина. Способ изготовления фотоэлектрического преобразователя на основе GaSb. Патент РФ № 2710605 от 30.12.2019 [V.M. Andreev, V.P. Khvostikov, O.A. Khvostikova, S.V. Sorokina. Method of manufacturing a GaSb-based photoelectric converter. Patent RU 2710605, registration date 30.12.2019].
  - [5] V.M. Andreev, V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, V.I. Vasil'ev. In: *Proc. 9th International Workshop on Physics of Semiconductor Devices* (Delhi, India, 1997), p. 420.
  - [6] Y. Tang, Z. Liu, X. Chen, J. Li, Y. Liu, X. Lv, X. Peng, L. Tang, J. Shao. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **71** (4), 2585 (2024). DOI: 10.1109/TED.2024.3362311
  - [7] В.М. Андреев, С.В. Сорокина, В.П. Хвостиков. Способ изготовления фотоэлектрического преобразователя. Патент РФ на изобретение № 2354008, решение о выдаче 27 апреля 2009 [V.M. Andreev, S.V. Sorokina, V.P. Khvostikov. Method for preparation of photoelectric transducer. Patent RU 2354008, date of publication 27.04.2009].
  - [8] S. Hettinger, L. Fraas, B. Francis, J. Avery. In: *Proc. European Materials Research Society Spring Meeting* (2021). DOI: 10.13140/RG.2.2.14646.01608
  - [9] A.W. Bett, O.V. Sulima. *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, S184 (2003). DOI: 10.1088/0268-1242/18/5/307
  - [10] Y. Liu, L. Tang, J. Shao, Y. Tang, J. Li, X. Lv, Y. Yuan. *Appl. Energy*, **361**, 122959 (2024). DOI: 10.1016/j.apenergy.2024.122959
  - [11] A. Nainani, Y. Sun, T. Irisawa, Z. Yuan, M. Kobayashi, P. Pianetta, B.R. Bennett, J.B. Boos, K.C. Saraswat. *J. Appl. Phys.*, **109**, 114908 (2011). DOI: 10.1063/1.3590167
  - [12] V.M. Bermudez. *J. Appl. Phys.*, **114**, 024903 (2013). DOI: 10.1063/1.4812740
  - [13] S. McDonnell, B. Brennan, E. Bursa, R.M. Wallace, K. Winkler, P. Baumann. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **32**, 041201 (2014). DOI: 10.1116/1.4878940
  - [14] C.S. Fadley. *Surf. Interface Anal.*, **40**, 1579 (2008). DOI: 10.1002/sia.2902
  - [15] J. Mäkelä, M. Tuominen, M. Yasir, M. Kuzmin, J. Dahl, M.P.J. Punkkinen, P. Laukkanen, K. Kokko. *Appl. Surface Science*, **369**, 520 (2016). DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.02.061
  - [16] H. Hasegawa, H.L. Hartnagel. *J. Electrochem. Soc.*, **123** (5), 713 (1976). DOI: 10.1149/1.2132915
  - [17] O.V. Sulima, A.W. Bett, J. Wagner. *J. Electrochem. Society*, **147** (5), 1910 (2000). DOI: 10.1149/1.1393456
  - [18] Электронный ресурс синхротрона „КИСИ-Курчатов“: <https://kcsni.nrcki.ru/pages/main/sync/beamlines/nanopes/index.shtml>
  - [19] А.М. Лебедев, К.А. Меньшиков, В.Г. Назин, В.Г. Станкевич, М.Б. Цетлин, Р.Г. Чумаков. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **10**, 44 (2021). DOI: 10.31857/S1028096021100125
  - [20] D.A. Shirley. *Phys. Rev. B*, **5**, 4709 (1972)
  - [21] G.H. Major, N. Farley, P.M.A. Sherwood, M.R. Linford, J. Terry, V. Fernandez, K. Artyushkova. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **38**, 061203 (2020).
  - [22] G. Adachi, N. Imanaka. *Chem. Rev.*, **98** (4), 1479 (1998). DOI: 10.1021/cr940055h
  - [23] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, А.А. Монак, С.В. Сорокина. ФТТ, **66** (5), 775 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58084.78 [M.V. Kuzmin, M.A. Mittsev, A.A. Monyak, S.V. Sorokina. *Phys. Solid State*, **66** (5), 747 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.05.58507.78].
  - [24] М.В. Кузьмин. ФТТ, **67** (5), 882 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60754.111-25 [M.V. Kuzmin. *Phys. Solid State*, **67** (5), 845 (2025). DOI: 10.61011/PSS.2025.05.61499.111-25].
  - [25] М.В. Кузьмин, А.А. Монак, С.В. Сорокина. ФТТ, **66** (7), 1213 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58397.132 [M.V. Kuzmin, A.A. Monyak, S.V. Sorokina. *Phys. Solid State*, **66** (7), 1168 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.07.58994.132].
  - [26] М.В. Кузьмин, С.В. Сорокина. Опт. и спектр., **132** (10), 1031 (2024). DOI: 10.61011/OS.2024.10.59416.7124-24 [M.V. Kuzmin, S.V. Sorokina. *Opt. Spectrosc.*, **132** (10), 976 (2024). DOI: 10.61011/EOS.2024.10.60054.7124-24].
  - [27] J.J. Yeh, I. Lindau. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **32** (1), 1 (1985). DOI: 10.1016/0092-640X(85)90016-6
  - [28] D. Xu, D. Fan, W. Shen. *Nanoscale Research Letters*, **8** (1), 46 (2013). DOI: 10.1186/1556-276X-8-46
  - [29] Л.В. Гурвич, Г.В. Караченцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону* (Наука, М., 1974).
  - [30] Большая российская энциклопедия [Электронный ресурс]. URL: <https://bigenc.ru/c/oksid-tsinka-88583a>
  - [31] F. Shang, C. Zha, H. Zhu, Z. Zhang, Y. Shen, Q. Hou, L. Zhang, Y. Chu, L. Chen, J. Zhao, W. Fang, Y. Zhang, Z. Cheng, Y. Zhang. *Nanoscale*, **16**, 12534 (2024). DOI: 10.1039/D4NR01022A
  - [32] W. Barvosa-Carter, A. Bracker, J. Culbertson, B. Noshov, B. Shanabrook, L. Whitman, H. Kim, N. Modine, E. Kaxiras. *Phys. Rev. Lett.*, **84** (20), 4649 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.4649
  - [33] O. Romanyuk, V.M. Kaganer, R. Shayduk, B.P. Tinkham, W. Braun. *Phys. Rev. B*, **77**, 235322 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.235322
  - [34] A. Ali, H.S. Madan, A.P. Kirk, D.A. Zhao, D.A. Mourey, M.K. Hudait, R.M. Wallace, T.N. Jackson, B.R. Bennett, J.B. Boos, S. Datta. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 143502 (2010). DOI: 10.1063/1.3492847
  - [35] L.B. Ruppalt, E.R. Cleveland, J.G. Champlain, S.M. Prokes, J.B. Boos, D. Park, B.R. Bennett. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 231601 (2012). DOI: 10.1063/1.4768693
  - [36] E.R. Cleveland, L.B. Ruppalt, B.R. Bennett, S.M. Prokes. *Appl. Surf. Sci.*, **277**, 167 (2013). DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.04.018
  - [37] N. Miyata, A. Ohtake, M. Ichikawa, T. Mori, T. Yasuda. *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 232104 (2014). DOI: 10.1063/1.4882643