

Электронная структура границы раздела $\text{Ba}/n\text{-AlGaN}(0001)$ и формирование вырожденного 2D электронного газа

Г. В. Бенеманская, В. Н. Жмерик, М. Н. Лапушкин, С. Н. Тимошнев

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 19 мая 2010 г.

Проведены исследования электронной структуры ультратонких интерфейсов $\text{Ba}/n\text{-AlGaN}(0001)$ в сверхвысоком вакууме *in situ* с помощью метода ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии. Изучены спектры фотоэмиссии из валентной зоны $n\text{-AlGaN}$ и спектры остовных уровней $\text{Ga } 3d$, $\text{Al } 2p$, $\text{Ba } 4d$ при синхротронном возбуждении с энергиями фотонов $60 \div 400$ эВ. Обнаружена модификация всех спектров в процессе формирования границы раздела $\text{Ba}/n\text{-AlGaN}$ в режиме субмонослойных Ba покрытий. Найдено, что спад интенсивности отдельных участков спектра валентной зоны связан с взаимодействием поверхностных состояний подложки AlGaN с адатомами Ba . Обнаружено, что формирование интерфейса приводит к появлению в запрещенной зоне AlGaN на уровне Ферми нового фотоэмиссионного пика квазиметаллического характера. Установлено, что природа пика связана с формированием вырожденного электронного газа в аккумуляционном нанослое, индуцированном адсорбцией в непосредственной близости к поверхности $n\text{-AlGaN}$.

Широкозонные полупроводники нитриды III группы представляют большой интерес благодаря их интенсивному использованию при создании оптоэлектронных приборов в широком диапазоне от видимой до ультрафиолетовой областей спектра, а также при разработке новых электронных устройств на основе наногетероструктур с квантовыми ямами и квантовыми точками. Следует отметить, что нитриды III группы по многим своим свойствам существенно отличаются от классических полупроводников A_3B_5 . С точки зрения фундаментальных исследований нитриды III группы требуют пристального внимания, так как изучение электронных и структурных свойств поверхности и наноструктур существенно отстает от прогресса в технологии. Одной из основных особенностей низкоразмерных систем, и в частности, интерфейсов, является модификация их электронной структуры при ограничении размеров системы в одном из направлений до наномасштабов.

Ультратонкие интерфейсы Cs , $\text{Ba}/n\text{-GaN}$ были изучены с помощью пороговой фотоэмиссионной спектроскопии при возбуждении *s*- и *p*-поляризованным светом [1–3]. Для широкозонных полупроводников обнаружено формирование на поверхности аккумуляционного слоя – 2D электронного канала, который индуцирован Cs или Ba субмонослойной адсорбцией. 2D фазовый квазипереход изолятор – металл при создании аккумуляционного слоя (accumulation layer AL) наблюдается уже при малых покрытиях ~ 0.1 монослоя Cs или Ba . Было найдено, что положение уровня Ферми ниже дна

зоны проводимости на чистой поверхности $n\text{-GaN}$ кардинально изменяется до положения существенно выше дна зоны проводимости с переходом от обеднения к аккумуляции заряда на поверхности.

Аккумуляционный слой является новым нанобъектом, который может возникать на поверхности полупроводника *n*-типа, когда изгиб зон достаточно велик, так что край зоны проводимости на поверхности оказывается ниже уровня Ферми E_F . При этом образуется узкая наноразмерная потенциальная яма. В этом случае в потенциале аккумуляционного слоя происходит ограничение движения электронов по нормали *z* к поверхности и наблюдается эффект размерного квантования. Вдоль поверхности (*xy*) движение электронов не ограничено, и соответствующие компоненты энергии не квантуются. Такие электронные состояния являются вырожденным двумерным электронным газом (2DEG). В настоящее время интерес к поиску или намеренному формированию аккумуляционных слоев резко возрастает, что связано с обнаружением 2DEG на поверхности ряда узкозонных In-содержащих полупроводников InAs , InSb , InN [4–6]. Интерес к исследованиям аккумуляционного слоя и квантоворазмерных эффектов вызван как фундаментальными задачами, так и очевидной актуальностью для технического применения в микроэлектронике. Например, гетероструктуры $\text{AlGaIn}/\text{GaInN}$, которые имеют в интерфейсной области 2DEG, позволяют реализовать транзисторы с высокой электронной подвижностью, а также являются перспективными для создания биосенсоров [7].

Хорошо известно, что наиболее полную информацию об электронной структуре объемных и поверхностных состояний дают результаты фотоэмиссионных исследований, в частности, исследования с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС). В последнее десятилетие появились работы, в которых представлены результаты УФЭС исследований для *p*-типа и *n*-типа образцов GaN(0001) [8–11]. Для других широкозонных нитридов III группы, в том числе для AlGa_N, исследования УФЭС крайне незначительны [13–15]. Процессы образования интерфейсов металл/AlGa_N с помощью УФЭС не исследовались.

В настоящей работе представлены данные УФЭС, которые показывают изменение электронных свойств в процессе формирования границы раздела Ba/*n*-Al_{0.16}Ga_{0.84}N(0001) при субмонослойных Ba покрытиях. При различных энергиях синхротронного возбуждения исследованы спектры валентной зоны, а также спектры остовных уровней Ga 3*d*, Al 2*p*, Ba 4*d*. Обнаружено, что при увеличении Ba покрытия происходит модификация всех спектров и появление нового фотоэмиссионного пика в запрещенной зоне *n*-AlGa_N непосредственно на уровне Ферми. Показано, что природа пика связана с индуцированным формированием 2DEG в аккумуляционном слое.

Фотоэмиссионные исследования выполнены на российско-германском канале синхротрона BESSY II Берлин, Германия, с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения при возбуждении в диапазоне энергий квантов 60 ÷ 400 эВ. Регистрировались фотоэлектроны в конусе, ориентированном вдоль нормали к поверхности образца. Возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45°. Исследование образца *n*-Al_{0.16}Ga_{0.84}N(0001) и интерфейса Ba/*n*-Al_{0.16}Ga_{0.84}N(0001) проводилось *in situ* в вакууме $P < 5 \cdot 10^{-10}$ торр при комнатной температуре. При различных энергиях возбуждения регистрировались спектры нормальной эмиссии электронов из валентной зоны и спектры остовных уровней Ga 3*d*, Al 2*p*, Ba 4*d*. Полное энергетическое разрешение анализатора и монохроматора составляло 50 мэВ.

Образец представлял собой эпитаксиальный слой *n*-Al_{0.16}Ga_{0.84}N(0001) толщиной 980 нм, полученный методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией (РА МВЕ) на сапфировой подложке [16]. Температура роста составляла $T = 700^\circ\text{C}$. Данные рентгеновского дифракционного анализа указывают на высокоупорядоченную струк-

туру в слое AlGa_N. Ширина запрещенной зоны *n*-Al_{0.16}Ga_{0.84}N(0001) соответствует 3.7 эВ, концентрация примесей $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. АСМ измерения проводились с помощью прибора Solver P-47H в полупроводниковом режиме зондами NSG11 (НТ-МДТ) с радиусом закругления 10 ÷ 20 нм. Данные АСМ свидетельствуют об атомарно-гладкой поверхности образца. Для сравнительного анализа были исследованы фотоэмиссионные спектры УФЭС образца *n*-Ga_N(0001), легированного кремнием $(4 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Характеристики образца Ga_N даны в [2, 3].

Непосредственно перед фотоэмиссионными исследованиями образец подвергался отжигу *in situ* при температуре $\sim 750^\circ\text{C}$. Отсутствие загрязнений поверхности образца контролировалось по спектрам УФЭС при энергии возбуждения 400 эВ. Атомарно-чистый Ba напылялся на чистую поверхность образца из стандартного источника, который был предварительно обезгажен и откалиброван по величине потока атомов Ba [2]. При оценке субмонослойного Ba покрытия учитывалось, что коэффициент прилипания Ba равен единице и не изменяется в пределах монослоя. Следует отметить, что один монослой (1 ML) Ba на поверхности *n*-Al_{0.16}Ga_{0.84}N(0001) при малой концентрации Al можно считать равным одному монослою Ba на поверхности Ga_N(0001). Отметим, что 1 ML соответствует концентрации, при которой один атом металла приходится на один атом галлия на поверхности Ga_N(0001) 1×1 , и равняется $9.9 \cdot 10^{14} \text{ атом/см}^2$ [2]. Кроме того, покрытия Ba дополнительно оценивались по трансформации фотоэмиссионного пика остовного уровня Ba 4*d*.

На рис.1, кривые 1, представлены экспериментальные данные УФЭС при возбуждении фотонами 120 эВ чистой поверхности *n*-Al_{0.16}Ga_{0.84}N(0001). Кривые иллюстрируют характерные фотоэмиссионные пики остовных уровней Ga 3*d*, Al 2*p* и спектр валентной зоны. Для сравнения, см. рис.1, кривые 2, приведен спектр Ga 3*d* и спектр валентной зоны для чистой поверхности *n*-Ga_N(0001). Спектры получены нами в аналогичных экспериментальных условиях на той же установке. Можно отметить, что спектры валентной зоны для *n*-AlGa_N и Ga_N имеют схожую структуру за исключением пика *SS*-поверхностного состояния в запрещенной зоне *n*-Ga_N. Как показано в [8], природа *SS* связана с оборванными связями Ga. Для *n*-AlGa_N поверхностные состояния в запрещенной зоне не наблюдаются. Положение края валентной зоны (VBM) на поверхности *n*-Ga_N относительно E_F составляет $2.9 \pm 0.1 \text{ эВ}$, что хорошо соответствует данным [8, 13, 14]. Для *n*-Al_{0.16}Ga_{0.84}N край валент-

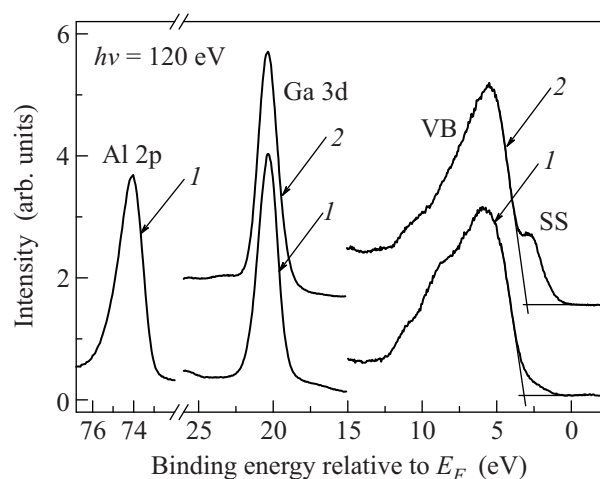


Рис.1. Спектры нормальной фотоэмиссии из валентной зоны (VB), 3d-уровня Ga и 2p-уровня Al при энергии возбуждения $h\nu = 120$ эВ. Кривые 1 – для $n\text{-AlGaIn(0001)}$, 2 – для $n\text{-GaIn(0001)}$. Буквами SS обозначено поверхностное состояние $n\text{-GaIn(0001)}$.

ной зоны соответствует 3.2 ± 0.1 эВ относительно E_F (рис.1). Отметим, что ширина запрещенной зоны для $n\text{-GaIn}$ и $n\text{-Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{In}$ составляет 3.4 эВ и 3.7 эВ, соответственно. Следовательно, можно определить, что для обеих поверхностей характерен практически одинаковый обедняющий изгиб зон (вверх), который равен $0.4 \div 0.5$ эВ. При этом учитывалось, что положение уровня Ферми в объеме составляет 0.1 эВ ниже дна зоны проводимости [8].

Анализ фотоэмиссионных пиков основного уровня Ga 3d для $n\text{-GaIn}$ и для $n\text{-AlGaIn}$ (кривые 1, 2) показывает, что наблюдается незначительный сдвиг от энергии связи 20.37 эВ до энергии 20.32 эВ, соответственно. Отметим, что образцы имели одинаковое легирование. Этот химический сдвиг 0.05 эВ может свидетельствовать об изменении потенциалов решетки при замещении некоторого числа атомов Ga на атомы Al. Положение фотоэмиссионного пика Al 2p составляет 74.07 эВ. В процессе формирования интерфейса $\text{Ba}/n\text{-AlGaIn}$ с ростом субмонослойных Ba покрытий наблюдается резкое изменение интенсивности пиков основных уровней Ga 3d, Al 2p и модификация спектра валентной зоны. При Ba покрытиях $0.2 \div 0.3$ ML в спектре исчезает пик Al 2p и значительно уменьшается интенсивность пика Ga 3d. При Ba покрытиях $0.4 \div 0.5$ ML интенсивность пика Ga 3d спадает примерно в пять раз.

На рис.2 приведена модификация спектров основных уровней Ba 4d по мере увеличения Ba покрытия на поверхности $n\text{-AlGaIn}$. Для основных спин-расщепленных компонентов Ba $4d_{3/2}$ и $4d_{5/2}$

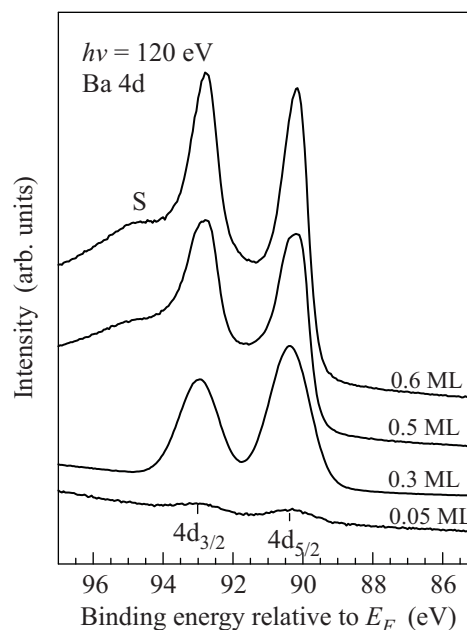


Рис.2. Спектры нормальной фотоэмиссии 4d-уровня Ba для различных Ba покрытий на $n\text{-AlGaIn(0001)}$. Энергия фотонов $h\nu = 120$ эВ

по мере увеличения Ba покрытия наблюдается незначительный сдвиг в сторону меньших энергий связи, который достигает величины 0.22 эВ при Ba покрытии 0.6 ML. Как правило, Ba адсорбируется на поверхности полупроводников слой за слоем даже при комнатной температуре. Наличие более чем двух спин-расщепленных компонентов Ba $4d_{3/2}$ и $4d_{5/2}$ свидетельствует либо о появлении структурно различных позиций адатомов Ba на реконструированных поверхностях при субмонослойных покрытиях, либо о формировании второго Ba слоя [16]. В нашем случае при малых покрытиях 0.05 ML и 0.3 ML видны два пика $4d_{3/2}$ и $4d_{5/2}$, которые связаны с локальным взаимодействием адатомов Ba и поверхностных атомов подложки. Увеличение покрытия до 0.5 ML приводит к появлению дополнительного S-пика с энергией ~ 95 эВ. Как показывают исследования интерфейсов $\text{Ba}/\text{W(001)}$ и $\text{Ba}/\text{Si(100)}$, данный пик возникает при концентрации $\text{Ba} \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [17,18]. Такая поверхностная концентрация Ba достаточна для начальной стадии формирования второго слоя и Ba-Ba взаимодействия. В нашем случае модификация спектров Ba 4d и появление S-пика дает дополнительную возможность для уточнения поверхностной концентрации Ba адатомов.

Эволюция спектра нормальной фотоэмиссии из валентной зоны $n\text{-AlGaIn}$ при увеличении Ba покры-

тия представлена на рис.3. Как видно, наиболее сильные изменения наблюдаются в области энергий связи

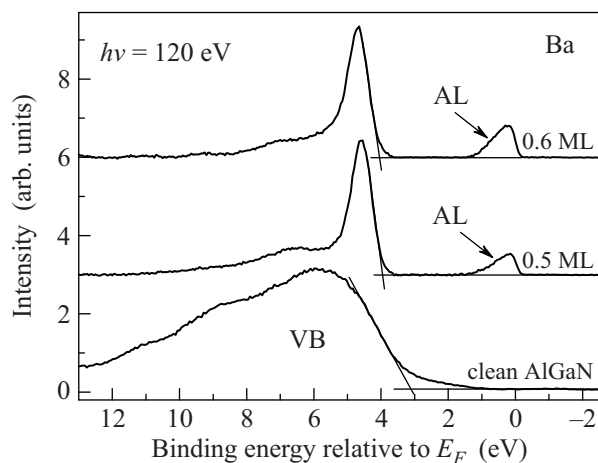


Рис.3. Спектры нормальной фотоэмиссии из валентной зоны (VB) и из аккумуляционного слоя (AL) для различных Ва покрытий на $n\text{-AlGaAs}(0001)$. Энергия фотонов $h\nu = 120$ эВ

5 ÷ 10 эВ и проявляются в резком уменьшении интенсивности. Наиболее естественно связать данный эффект, прежде всего, с воздействием Ва на поверхностные состояния AlGaAs. Однако спектр поверхностных состояний AlGaAs ранее не исследовался, поэтому мы можем делать некоторые выводы, основываясь только на данных для поверхности GaN(0001). В пользу корректности данного подхода свидетельствует малое содержание Al ($x = 0.16$) и значительное сходство спектров фотоэмиссии из валентной зоны для образцов $n\text{-Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}(0001)$ и $n\text{-GaN}(0001)$, которые представлены на рис.1.

Экспериментальные и теоретические исследования фотоэмиссии из валентной зоны GaN(0001) показали, что природа некоторых особенностей спектра связана с поверхностными состояниями sp_z характера и обусловлена гибридизацией различных s и p орбиталей атомов N и оборванных связей Ga на поверхности [10, 11]. Эти особенности расположены в спектре на энергиях 5.5, 6.5, 9.0 и 11.0 эВ ниже уровня Ферми. На рис.3 видно, что именно эти части спектра для $n\text{-AlGaAs}$ наиболее чувствительны к адсорбции Ва и действительно обусловлены поверхностными состояниями. Следует отметить, что верхний поверхностный слой образцов AlGaAs имеет значительное количество оборванных связей Ga, которые обеспечивают высокую химическую и адсорбционную активность поверхности AlGaAs по аналогии с хорошо изученной поверхностью GaAs(100) Ga-rich. Это связано с тем, что рост AlGaAs, как и GaN, при РА МВЕ обычно

происходит в Ga обогащенных условиях, способствующих получению атомарно-гладкой поверхности.

Удивительным эффектом адсорбции Ва является возникновение в спектре нового фотоэмиссионного пика AL, который расположен в запрещенной зоне непосредственно на уровне Ферми (см. рис.3). С ростом субмонослойного Ва покрытия интенсивность пика и его энергетическая ширина увеличиваются, достигая максимальных значений при ~ 1 ML. Одновременно с возникновением пика AL рост Ва покрытия приводит также к резкому изменению положения вершины валентной зоны E_{VBM} относительно уровня Ферми. Как видно на рис.3, при Ва покрытии 0.6 ML положение края валентной зоны относительно уровня Ферми составляет $E_{VBM} - E_F = 4.05$ эВ, что существенно больше значения $E_{VBM} - E_F = 3.2$ эВ для чистой поверхности $n\text{-Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$. Для выяснения природы пика AL важно подчеркнуть также, что величина $E_{VBM} - E_F = 4.05$ эВ заметно превосходит ширину запрещенной зоны E_g , которая для подложки $\text{Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ составляет $E_g = 3.7$ эВ.

Такое неординарное поведение возможно при формировании зарядового аккумуляционного слоя в узкой области у поверхности образца. На рис.4 схематически показана зонная диаграмма для

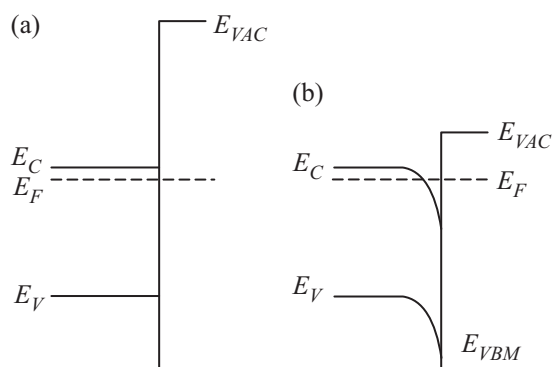


Рис.4. Энергетическая схема изгиба зоны проводимости (E_C) и валентной зоны (E_V) для $n\text{-AlGaAs}$: (а) исходное состояние, (б) после адсорбции Ва

образца $n\text{-Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ и для интерфейса Ва/ $n\text{-Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$. Видно, что индуцированный адсорбцией изгиб зон вниз обеспечивает значительное увеличение энергетического интервала $E_{VBM} - E_F$. При этом около поверхности образуется узкая потенциальная яма, что означает формирование аккумуляционного слоя. При этом по нормали z к поверхности возможно пространственное квантование в случае наноразмерного слоя. В плоскости $x - y$ поверхности движение электронов не ограничено, следовательно, образуется вырожденный электронный газ 2DEG, плотность которого возрастает с

увеличением глубины ямы, то есть с увеличением изгиба зон при адсорбции Ba. Таким образом, обнаружено, что при формировании границы раздела $\text{Ba}/n\text{-Al}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}(0001)$ наблюдается редкий эффект – образование зарядового аккумуляционного слоя. Создание аккумуляционного слоя обеспечивает фазовый квазипереход металл – полупроводник при движении по нормали от поверхности в глубь образца.

На рис.3 видно, что интенсивность пика AL чрезвычайно велика и сравнима с интенсивностью основного максимума фотоэмиссии из валентной зоны. Анализ данных показывает, что плотность состояний 2DEG для границы раздела $\text{Ba}/n\text{-AlGaIn}$ составляет величину не менее чем $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, которая значительно превосходит плотность состояний 2DEG для аккумуляционного слоя на поверхности InN [6] и на границе раздела Cs/InAs [5]. Следует отметить также, что адсорбция Ba может быть использована как метод контролируемого изменения плотности состояний 2DEG в аккумуляционном слое при реализации транзисторов с высокой электронной подвижностью на основе гетероструктур AlGaIn/GaN.

Авторы выражают благодарность Г.Э. Франк-Каменецкой и Д.Е. Марченко за плодотворные дискуссии и помощь в эксперименте. Работа выполнена при поддержке гранта Программы П-03 Президиума РАН и частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований.

1. G. V. Benemanskaya, V. S. Vikhnin, N. M. Shmidt et al., Appl. Phys. Lett. **85**, 1365 (2004).

2. Г.В. Бенеманская, Г.Э. Франк-Каменецкая, Н.М. Шмидт, ЖЭТФ **130**, 506 (2006).
3. G. V. Benemanskaya, M. N. Lapushkin, and S. N. Timoshnev, Surf. Sci. **603**, 2474 (2009).
4. V. Aristov, G. Le Lay, V. M. Zhilin et al., Phys. Rev. B **60**, 7752 (1999).
5. M. G. Betti, V. Corradini, G. Bertonni et al., Phys. Rev. B **63**, 155315 (2001).
6. I. Mahboob, T. D. Veal, L. F. J. Piper et al., Phys. Rev. B **69**, 201307 (2004).
7. O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy et al., J. Appl. Phys. **85**, 3222 (1999).
8. V. M. Bermudez, J. Appl. Phys. **80**, 1190 (1996).
9. C. I. Wu, A. Kahn, N. Taskar et al., J. Appl. Phys. **83**, 4249 (1998).
10. S. S. Dhesi, C. B. Staggarescu, K. E. Smith et al., Phys. Rev. B **56**, 10271 (1997).
11. T. Strasser, C. Solterbeck, F. Starrost et al., Phys. Rev. B **60**, 11577 (1999).
12. B. J. Kowalski, R. J. Iwanowski, J. Sadowski et al., Surf. Sci. **548**, 220 (2004).
13. A. Rizzi, M. Kocan, J. Malindretos et al., Appl. Phys. A **87**, 505 (2007).
14. T. Kozava, T. Mori, T. Owaki et al., Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L772 (2000).
15. M. C. Benjamin, M. D. Bremser, T. W. Weeks et al., Appl. Surf. Sci. **104-105**, 455 (1996).
16. В. Н. Жмерик, А. М. Мизеров, Т. В. Шубина и др., ФТП **42**, 1452 (2008).
17. T. Okuda, K.-S. An, A. Harasawa et al., Phys. Rev. B **71**, 085317 (2005).
18. T.-W. Pi, I.-H. Hong, and C.-P. Cheng, Phys. Rev. B **58**, 4149 (1998).