

УДК 621.382

О ПРИМЕНЕНИИ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУР InGaAs/GaAs, ВЫРАЩЕННЫХ ГАЗОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИЕЙ

© 2008 г. Л.А. Истомин, И.А. Карпович, А.П. Горшков, Б.Н. Звонков, А.П. Павлов

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

karpovich@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 17.06.2008

Изучены особенности и возможности диагностики энергетического спектра квантово-размерных гетеронаноструктур (КРГС) типа InGaAs/GaAs, выращенных газофазной МОС-гидридной эпитаксией, с применением различных методик фотоэлектрической спектроскопии: фотовольтаического эффекта на барьерах КРГС с металлом, жидким электролитом и диэлектриком и планарной фотопроводимости. Выяснены оптимальные условия их применения.

Ключевые слова: фотоэлектрическая спектроскопия, гетеронаноструктуры, InGaAs/GaAs, квантовая яма, квантовые точки, фотопроводимость, фотоэдс.

Введение

Для исследования энергетического спектра квантово-размерных гетеронаноструктур (КРГС) с квантовыми ямами (КЯ) и квантовыми точками (КТ) типа InGaAs/GaAs широко используется фотолюминесцентная спектроскопия (см., например, [1, 2]) и значительно реже применяется фотоэлектрическая спектроскопия, хотя этот метод имеет ряд важных достоинств. Он обладает высокой информативностью и при этом достаточно прост в реализации, не связан с использованием низких температур и высоких уровней фотовозбуждения, применим к нелюминесцирующим или слабо люминесцирующим структурам, в частности, к структурам на основе непрямозонных или сильно дефектных полупроводниковых материалов. Фотоэлектрическая спектроскопия позволяет определить энергетический спектр как излучательных, так и безызлучательных переходов, т.е. полный энергетический спектр КРГС, тогда как люминесцентная спектроскопия выявляет только спектр излучательных переходов.

Наиболее известны фотоэлектрические методики спектроскопии фотовольтаического эффекта (возникновение фотоэдс или фототока) в КРГС InGaAs/GaAs, встроенных в барьер p -(i)- n – перехода [3] или выпрямляющего контакта с металлом (барьер Шоттки) [4], а также спектроскопия планарной фотопроводимости [5]. В последнем случае КРГС должна быть изготовлена на полуизолирующей подложке, что несколько

сужает область применения этой методики. В Нижегородском университете разработаны и широко используются для исследования энергетического спектра КРГС типа InGaAs/GaAs методики спектроскопии конденсаторной фотоэдс [6], возникающей на барьере КРГС с диэлектриком, и спектроскопии фотоэдс на барьере КРГС с жидким электролитом [7].

В связи с разнообразием имеющихся методик фотоэлектрической спектроскопии представляет интерес сравнение их диагностических возможностей и особенностей применения на одних и тех же структурах, которое, насколько нам известно, не проводилось. В данной работе проведено такое исследование на некоторых модельных КРГС InGaAs/GaAs с различным типом и положением квантово-размерных слоев в структуре. Энергетический спектр этих структур исследовался с применением методик спектроскопии фотовольтаического эффекта на барьерах полупроводника с металлом, электролитом и диэлектриком (спектроскопия ФБШ, ФПЭ и КФЭ соответственно) и планарной фотопроводимости (спектроскопия ФП).

Методика исследования

КРГС InGaAs/GaAs выращивались на поверхности (100) полуизолирующего (s) GaAs из металлоорганических соединений (МОС) Ga и In и арсина методом газофазной эпитаксии при атмосферном давлении водорода – газа носителя паров МОС [8].

В базовых КРГС № 1 на подложке выращивался сначала первый тонкий (100 нм) нелегированный буферный слой GaAs, затем слой КЯ1 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ шириной 7 нм и затем второй легированный буферный слой $n\text{-GaAs}$ толщиной 0.8–1 мкм с концентрацией электронов $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. На втором буферном слое выращивался комбинированный слой КЯ/КТ, состоявший из слоя самоорганизованных КТ InAs и внешнего слоя КЯ2 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ шириной 4 нм, который защищался покровным слоем GaAs разной толщины $d_c = 3, 5, 20, 100$ и 300 нм. Изменением d_c варьировалось положение квантово-размерного слоя в поверхностном барьере, который возникает на поверхности GaAs в результате закрепления (пиннинга) уровня Ферми на поверхностных состояниях. Высота поверхностного барьера в исследованных КРГС была около 0.6 эВ, ширина барьера около 250 нм. На металлургической границе КРГС с подложкой $s\text{-GaAs}$ возникает внутренний $n\text{-s}$ -барьер для электронов высотой также около 0.6 эВ, связанный с большим различием концентрации электронов в этих материалах. Для сравнения изготавливались структуры № 2, подобные № 1, но без внутренней КЯ1 вблизи $n\text{-s}$ -барьера.

Реализация методик спектроскопии ФБШ и ФПЭ осуществлялась нанесением на поверхность покровного слоя КРГС соответственно выпрямляющего металлического (Au) или электролитического (раствор KCl, 2 М) контактов. Для увеличения вязкости электролита он смешивался с глицерином в соотношении 1:1. Полупрозрачный слой золота наносился испарением в вакууме. Электролитический контакт создавался прижатием к поверхности КРГС кусочка смоченной в электролите бумаги площадью около 2 мм². Омический контакт к буферному слою GaAs создавался электроискровым вжиганием олова. Планарная ФП измерялась между двумя омическими контактами на поверхности покровного слоя. Обычно КФЭ измеряется в разборном МДП конденсаторе с тонкой пластинкой слюды в качестве диэлектрика [6]. В данной работе была опробована методика измерения КФЭ в КРГС с использованием в качестве диэлектрика $s\text{-GaAs}$ подложки. Для этого на нее с противоположной от КРГС стороны наносился металлический или электролитический контакт. В результате получалась МДП или ЭДП конденсаторная структура, в которой второй обкладкой служила квазинейтральная область КРГС.

Измерения фотоэлектрических спектров проводились при комнатной температуре с применением монохроматора МДР-2 на автоматизи-

рованной установке с синхронным детектированием сигнала.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектроскопия ФПЭ и ФП. Эти две методики наиболее просты в реализации и поэтому особенно удобны для экспрессной диагностики энергетического спектра новых структур. На рис. 1 приведены спектры ФПЭ и ФП структур № 1 и 2. На спектрах ФПЭ обеих структур (кривые 1, 3) хорошо выявляется энергетический спектр КТ в комбинированном слое КЯ/КТ с энергией основного перехода около 0.9 эВ и двумя уровнями возбуждения, а также спектр так называемой гибридной КЯ, обозначенной на рисунке как КЯ2, с энергией основного перехода ≈ 1.27 эВ и уровнем возбуждения. Как показано в [8], в комбинированных слоях КЯ/КТ гибридной КЯ со ступенчатым профилем потенциала образуется в пространстве между КТ в результате объединения КЯ смачивающего слоя InAs с внешней КЯ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$.

В отличие от спектров ФПЭ на спектрах ФП обеих структур (кривые 2, 4) в области поглощения КТ наблюдается почти бесструктурная полоса примесной фоточувствительности, которая для структуры № 2 простирается от края собственного поглощения GaAs при ≈ 1.4 эВ до 0.65 эВ. При перестроении в увеличенном линейном масштабе на них можно обнаружить слабо выраженную структуру от спектра КТ. Интересно, что на спектре ФП структуры № 1 (кривая 2) хорошо выделяется только спектр от КЯ1, встроенной вблизи внутреннего $n\text{-s}$ -барьера. О том, что это спектр именно КЯ1, а не КЯ2, свидетельствует отсутствие соответствующей полосы на спектре ФП структуры № 2 (кривая 4).

Различие спектров ФПЭ и ФП частично связано с барьерной природой ФП в GaAs. Как показано в [9], при фотовозбуждении эпитаксиальных слоев полупроводников типа GaAs с малыми временами жизни неравновесных носителей тока, имеющих ярко выраженные барьеры для основных носителей на поверхности и $n\text{-s}$ -границе, наряду с обычной объемной ФП, обусловленной межзонной генерацией в слое неравновесных электронов и дырок, возникает также дополнительная барьерная ФП (БФП). Она обусловлена пространственным разделением неравновесных электронно-дырочных пар на обоих барьерах и возникновением на них фотоэдс. В результате уменьшения высоты и ширины барьеров увеличивается ширина квазинейтральной области полупроводника, что проявля-

ется как БФП. При низких уровнях фотовозбуждения БФП может на несколько порядков превышать объемную ФП. Относительный вклад в БФП поверхностного и внутреннего барьеров зависит от ряда факторов: уровня легирования буферного слоя, его дефектности и толщины, а также от способа получения (марки) полуизолирующего GaAs. В области собственного поглощения GaAs при освещении со стороны буферного слоя обычно доминирует вклад БФП от поверхностного барьера, однако в области примесного поглощения соотношение вкладов может измениться на обратное.

В фотопроводимости исследованных структур при $h\nu < 1.4$ эВ проявляется вклад БФП на внутреннем барьере, о чем свидетельствует наличие на спектре структуры № 1 полосы от КЯ1, для которой n - s -барьер является стоком эмитированных из этой ямы неравновесных дырок. Низкоэнергетический край спектра БФП n - s -барьера определяется обычно фотовозбуждением в s -GaAs собственного донорного дефектного комплекса EL2 с глубиной залегания $E_c - 0.75$ эВ относительно дна зоны проводимости E_c GaAs (кривая 5).

Однако примесную фоточувствительность не только на спектрах ФП, но и на спектрах ФПЭ в исследованных структурах с красной границей 0.65 эВ нельзя объяснить фотовозбуждением центров EL2 подложки. Она может быть обусловлена только образованием дефектов с глубоким уровнем $E_c - 0.65$ эВ в самой КРГС при МОС-гидридной эпитаксии. Поскольку она наблюдается и на спектрах ФПЭ и ФП однородных слоев GaAs, эти дефекты, вероятно, образуются в буферном слое, причем связанная с ними ФП имеет в основном не

барьерную, а объемную природу. На это указывает более слабое проявление примесной фоточувствительности с порогом 0.65 эВ на спектрах ФПЭ переднего барьера, чем на спектрах ФП структур. Для выяснения природы этих дефектов необходимы дальнейшие исследования.

Спектр ФПЭ от переднего барьера определяется в основном собственным и примесным энергетическим спектром части КРГС на расстоянии примерно $W + L_p$ от ее поверхности, где W – ширина поверхностного барьера, L_p – длина диффузии дырок в буферном слое. В исследованных структурах величина $W + L_p$ составляла по оценке около 0.5 мкм. Поэтому при толщине буферного слоя 0.8–1 мкм наличие глубоких примесных центров в подложке и КЯ1 вблизи нее на этих спектрах практически не проявляется (рис. 2, кривая 2). Заметим однако, что при повышении разрешения монохроматора путем замены дифракционной решетки и сужения щелей и на спектре ФПЭ удастся обнаружить вклад от КЯ1 (рис. 2, кривая 3). Его появление, по-видимому, обусловлено наличием связи фотоэффекта на внутреннем барьере с фотоэффектом на поверхностном барьере через общее распределенное сопротивление квазинейтральной области буферного слоя и емкостную связь.

Концентрация центров EL2 в буферном слое n -GaAs обычно значительно меньше, чем в s -GaAs, и на спектрах ФПЭ эти центры не обнаруживаются, если их не создавать искусственно, например, путем нанесения химически активного металла (Pd, Ni и др.) или анодным окислением поверхности GaAs [10].

Более слабое проявление примесной фоточувствительности с порогом 0.65 эВ на спектре ФПЭ, чем на спектре ФП, обусловлено тем, что

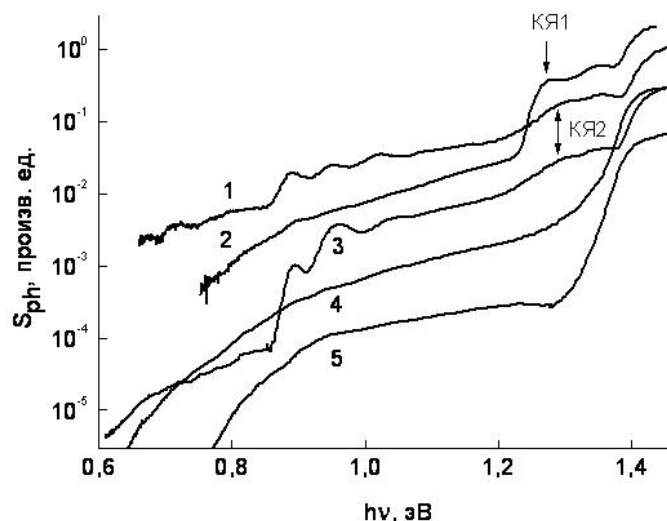


Рис. 1. Спектры фоточувствительности структуры № 1 (1, 2), № 2 (3, 4) и s -GaAs подложки (5), измеренные по методике спектроскопии ФПЭ (1, 3, 5) и ФП (2, 4)

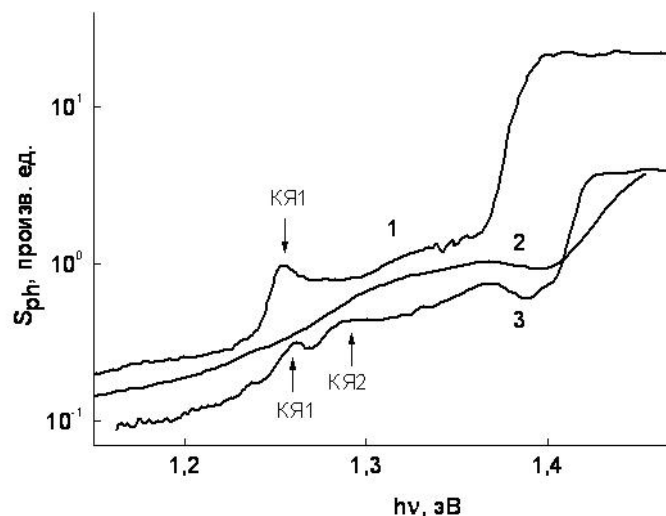


Рис. 2. Спектры фоточувствительности структуры № 1 в области поглощения квантовых ям: 1 – спектр КФЭ в ЭДП конденсаторе с *s*-GaAs подложкой в качестве диэлектрика; 2 – спектр ФПЭ, снятый с низким разрешением монохроматора (дифракционная решетка 300 штрихов/мм); 3 – спектр ФПЭ, снятый с высоким разрешением (600 штрихов/мм)

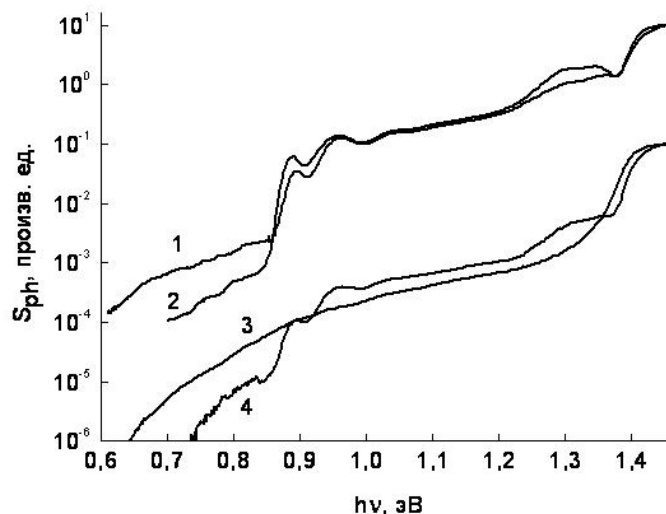


Рис. 3. Эволюция спектров ФПЭ (1, 2) и ФП (3, 4) структуры № 1 после выращивания. 1, 3 – измерения через 10 дней после выращивания, 2, 4 – измерения через 20 дней

уровень этих дефектов лежит ниже уровня Ферми в квазинейтральном объеме. При оптическом возбуждении этих дефектов образуются только свободные электроны, которые вносят вклад в объемную ФП, но не образуются свободных дырок, необходимых для возникновения фотоэдс на поверхностном барьере. Небольшой вклад в ФПЭ от этих уровней может создавать только участок КРГС, который расположен в электрическом поле поверхностного барьера, где только оптическая генерация электронов может создавать фотоэдс.

Важным для выяснения природы дефектных центров, с которыми связан уровень $E_c - 0.65$ эВ, является установленный факт нестабильности этого дефекта. Оказалось, что полоса фоточувствительности от этого дефекта сильно выраже-

на в свежеприготовленных структурах, но при их хранении в обычных условиях на воздухе уже через месяц она значительно уменьшается, так что даже на спектре ФП начинает отчетливо проявляться энергетический спектр от КТ. Эволюцию спектров ФПЭ и ФП при хранении структур иллюстрирует рис. 3. Остаточная примесная фоточувствительность на спектре ФП с порогом 0.75 эВ (кривая 4), вероятно, связана с БФП на *n-s*-барьере.

Спектроскопия ФПЭ и ФБШ. На первый взгляд кажется, что замена проводящего электrolитического контакта на металлический не должна влиять на фотоэлектрический спектр КРГС, если существенно не меняется высота приконтактного барьера в КРГС и процесс на-

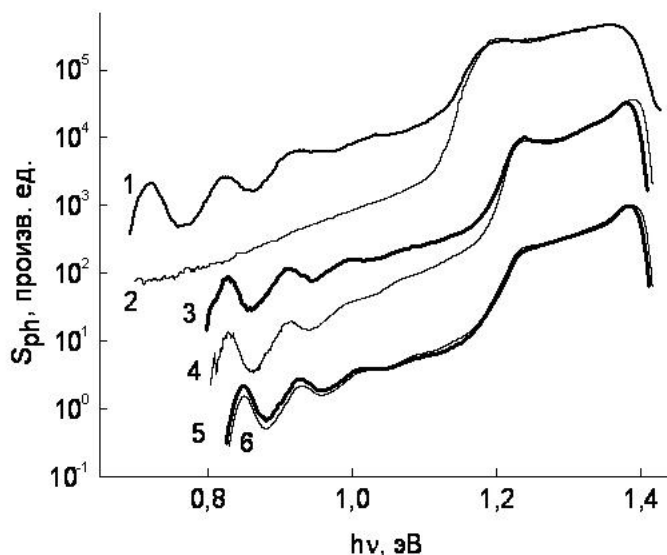


Рис. 4. Влияние суммарной толщины покровного слоя GaAs и внешней КЯ комбинированного слоя КЯ/КТ на спектры ФПЭ (1, 3, 5) и ФБШ (2, 4, 6) структур № 2. Толщина: 1, 2 – 5 нм; 3, 4 – 7 нм; 5, 6 – 10 нм

несения металла на КРГС не приводит к образованию в ней дефектов. Оба условия выполняются для использованных нами контактов. В действительности только в КРГС с относительно толстым покровным слоем (d_c больше 5 нм) спектры ФПЭ и ФБШ практически совпадают (рис. 4, кривые 5, 6). При меньших толщинах покровного слоя на спектрах ФБШ исчезает полоса фоточувствительности от КТ, но еще сохраняется полоса от КЯ (рис. 4, кривые 1–4). Очевидно, при таких толщинах вероятность туннельной эмиссии фотовозбужденных электронов из КТ в металл, становится больше вероятности их эмиссии в объем КРГС, приводящей к возникновению фотоэдс. На контакте с электролитом, как и на контакте с диэлектриком, подобное туннелирование невозможно из-за низкой плотности состояний в электролите, на которые возможны туннельные переходы. Спектроскопия ФПЭ, в отличие от спектроскопии ФБШ, позволяет изучать энергетические спектры КТ и КЯ в КРГС со сверхтонким покровным слоем и даже вообще без него, т.е. в поверхностных КТ и КЯ, что невозможно для структур с барьером Шоттки и тем более с p -(i)- n – переходом.

Отметим еще некоторые особенности спектроскопии ФПЭ и ФБШ в применении к КРГС InGaAs/GaAs. Электролитический контакт отличается очень низким уровнем шума, что позволяет получать фотоэлектрические спектры КТ с низкой поверхностной концентрацией ($\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$) и исследовать сильно дефектные структуры, обладающие низкой фоточувствительностью. Однако методика спектроскопии

ФПЭ имеет и недостатки. Один из них связан с тем, что ее трудно применить для исследования температурной зависимости спектров, особенно при низких температурах. В этих исследованиях целесообразно использовать спектроскопию ФБШ. Второй недостаток связан с фотоэлектрохимической активностью системы полупроводник/электролит. Фотоэлектронные процессы в ней обычно сопровождаются окислительно-восстановительными реакциями на границе раздела, которые при длительном и сильном освещении, а также при приложении постоянного смещения на барьере могут приводить к необратимым изменениям свойств границы КРГС – электролит. Однако влияние фотоэлектрохимических эффектов можно практически полностью устранить при вполне выполнимых условиях эксперимента.

Заметим, что второй недостаток становится достоинством спектроскопии ФПЭ при изучении влияния физико-химической модификации покровного слоя (окисления, травления, пассивации и др.) на энергетический спектр квантово-размерных слоев или, наоборот, влияния этих слоев на физико-химические процессы, например, дефектообразование в КРГС [11]. Спектроскопия ФПЭ предоставляет уникальную возможность изучения этих процессов непосредственно в измерительной ячейке с контролем *in situ* по спектру ФПЭ происходящих изменений энергетического спектра КРГС.

Спектроскопия КФЭ. Для обнаружения спектра внутренней КЯ2 в структуре № 1 кроме методики спектроскопии ФП мы использовали

также методику спектроскопии КФЭ в ЭДП конденсаторной структуре с *s*-GaAs в качестве диэлектрика. На рис. 2 (кривая 1) показан снятый с высоким разрешением спектр КФЭ от внутреннего барьера, на котором хорошо выявляется спектр КЯ1 с экситонным пиком на ее крае. Эта методика дополняет арсенал методик фотоэлектрической спектроскопии. Она может быть полезной при исследовании сложных КРГС, в которых имеются квантово-размерные слои вблизи *n-s*-барьера. Заметим, что разборный слюдяной МДП и исследованный ЭДП конденсаторы имеют небольшую удельную емкость. Из-за этого их чувствительность не высока. Она достаточна для измерения спектров КЯ на переднем и внутреннем барьерах, но обычно недостаточна для измерения спектров КТ при концентрации меньше 10^{10} см^{-2} .

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что спектроскопия ФПЭ является наиболее простой, достаточно универсальной и эффективной методикой исследования энергетического спектра КРГС типа InGaAs/GaAs с квантовыми точками и квантовыми ямами. Это не исключает необходимости использования и других методик фотоэлектрической спектроскопии, в частности спектроскопии ФБШ, при изучении влияния постоянных электрических полей и температуры на эти спектры. Комплексное применение разных методик фотоэлектрической спектроскопии особенно полезно при изучении энергетического спектра нелю-

минесцирующих примесей и дефектов в КРГС. Так, с помощью методик ФПЭ и ФП было обнаружено образование при МОС-гидридной эпитаксии метастабильных дефектных центров с глубоким уровнем $E_c - 0.65 \text{ эВ}$, выяснение природы которых нуждается в дальнейших исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 06-02-16159) и Минобрнауки РФ (проекты РНП.2.1.1.2741 и РНП.2.2.2.3.16001).

Список литературы

1. Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А. и др. // ФТП. 1998. Т. 32. С. 385–410.
2. Устинов В.М. // ФТП. 2004. Т. 38. С. 963–970.
3. Chang W.-H., Hsu T.M., Huang C.C., et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 6959–6962.
4. Brunkov P.N., Patane A., Levin A., et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. 085326. P. 1–6.
5. Шашкин В.И., Данильцев В.М., Дроздов М.Н. и др. // Прикладная физика. 2007. № 2. С. 73–81.
6. Карпович И.А., Филатов Д.О. // ФТП. 1996. Т. 30. С. 1745–1755.
7. Karpovich I.A., Levichev S.B., Morozov S.V., et al. // Nanotechnology. 2002. V. 13. P. 445–450.
8. Karpovich I.A., Zvonkov B.N., Baidus N.V., et al. // Trends in Nanotechnology Research / Ed. E.V. Dirote. Nova Science Publishers, Inc. NY, 2004. P. 173–208.
9. Карпович И.А., Бедный Б.И., Байдусь Н.В. и др. // ФТП. 1989. Т. 23. С. 2164–2173.
10. Карпович И.А., Тихов С.В., Шоболов Е.Л. и др. // ФТП. 2006. Т. 40. С. 319–323.
11. Карпович И.А., Здоровейшев А.В., Тихов С.В. и др. // ФТП. 2005. Т. 39. С. 45–48.

APPLICATION OF PHOTOELECTRIC SPECTROSCOPY TO STUDY THE ENERGY SPECTRUM OF InGaAs/GaAs QUANTUM SIZE HETERONANOSTRUCTURES GROWN BY VAPOR PHASE EPITAXY

L.A. Istomin, I.A. Karpovich, A.P. Gorshkov, B.N. Zvonkov, A.P. Pavlov

Diagnostics features and possibilities of the energy spectrum of InGaAs/GaAs quantum-size heteronanostructures (QSHS) grown by MOCVD have been studied using various photoelectric spectroscopy techniques (photo-voltaic effect in QSHS contact barriers with metal, liquid electrolyte and dielectric and planar photoconductivity). Optimal conditions for their application have been clarified.