

И.А.Карпович, Д.О.Филатов, А.П.Горшков

**Фотоэлектрическая диагностика
квантоворазмерных гетеронаноструктур**

Учебное пособие

**Москва
Издательство Нобель Пресс**

УДК 53
ББК 22.3
И11

И11 **И.А.Карпович, Д.О.Филатов, А.П.Горшков**
Фотоэлектрическая диагностика квантоворазмерных гетеронаноструктур: Учебное пособие / И.А.Карпович, Д.О.Филатов, А.П.Горшков – М.: Lennex Corp, — Подготовка макета: Издательство Нобель Пресс, 2013. – 85 с.

ISBN 978-5-458-55048-2

В пособии описаны особенности энергетического спектра, статистики, межзонного оптического поглощения, фотоэлектрических явлений в гетеронаноструктурах с квантовыми ямами и точками типа InGaAs/GaAs и фотоэлектрические методы диагностики их оптоэлектронных характеристик, дефектности, геометрических и других параметров. Значительное внимание уделено исследованиям фотоэлектрических явлений в этих гетеронаноструктурах, выполненным в Нижегородском университете.

Пособие рекомендуется студентам старших курсов, специализирующимся по специальностям 202100 – «Нанотехнология в электронике» и 200200 – «Микроэлектроника и полупроводниковые приборы», студентам магистратуры и аспирантам, слушающим курсы в области физики низкоразмерных твердотельных структур и ведущим исследования в соответствующей области.

ISBN 978-5-458-55048-2

© Издательство Нобель Пресс, 2013
© И.А.Карпович, Д.О.Филатов, А.П.Горшков, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Квантово-размерные гетеронаноструктуры (КРГ) стали за последние годы одним из основных объектов исследований и разработок в физике, технике и технологии полупроводников. Так называют структуры, активные области которых имеют характерные размеры порядка единиц или десятка нанометров и в которых имеет место квантование энергетического спектра электронного газа и понижение его размерности, обусловленное пространственным ограничением движения электронов в одном, двух или всех трёх направлениях. КРГ классифицируют на гетероструктуры с двумерным (2D) газом или кантовыми ямами (ГКЯ), одномерным (1D) газом или кантовыми нитями (ГКН) и нульмерным (0D) газом или кантовыми точками (ГКТ).

Кроме относительно простых структур с одиночными квантово-размерными областями изучаются и более сложные структуры, в которых имеет место взаимодействие этих областей друг с другом, приводящее к новым квантовым эффектам. К настоящему времени наиболее хорошо изучены гетероструктуры, содержащие периодическую последовательность взаимодействующих квантовых ям, – квантовые сверхрешётки. Изучаются также так называемые складированные массивы квантовых точек. Область электроники, связанная с изучением и применением КРГ и других подобных структур, получила название нанoeлектроники.

Большой прогресс, достигнутый за последние 30 лет в развитии методов получения, в изучении оптоэлектронных свойств и в технических применениях КРГ в значительной мере связан с развитием методов диагностики КРГ. Под диагностикой понимается определение различных характеристик и параметров КРГ: энергетического спектра электронов и дырок, высот барьеров, размеров квантованных областей и их структурно-химической однородности, дефектности, времён жизни неравновесных электронов и дырок и др. Очевидно, что знание этих характеристик имеет важное значение для совершенствования технологии, развития теории и улучшения технических характеристик КРГ. Из множества методов диагностики КРГ в данном пособии рассматриваются в основном методы фотоэлектрической спектроскопии, основанные на использовании фотоэлектрических явлений, возникающих в КРГ при освещении их светом подходящей длины волны.

Материал пособия в значительной степени основан на исследованиях авторов, проводившихся на кафедре физики диэлектриков и полупроводников и в последнее время на объединённой кафедре физики полупроводников и оптоэлектроники физического

факультета ННГУ. Данное пособие представляет собой переработанный и расширенный вариант пособия, изданного авторами в 1999 г. В нем отражены полученные за прошедшее время новые результаты.

Пособие предназначено для студентов старших курсов и магистратуры, а также аспирантов, изучающих физику низкоразмерных структур или ведущих научную работу в соответствующей области.

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

СОКРАЩЕНИЯ:

БШ	— барьер Шоттки.
БФП	— барьерная фотопроводимость.
ГКТ	— гетероструктура с квантовыми точками
ГКЯ	— гетероструктура с квантовой ямой.
КРГ	— квантово-размерная гетеро(нано)структура.
КТ (QD)	— квантовая точка (quantum dot).
КЯ (QW)	— квантовая яма (quantum well).
КФЭ	— конденсаторная фотоэдс.
ОПЗ	— область пространственного заряда.
ПС	— поверхностные состояния.
ФЛ	— фотолюминесценция.
ФВЭ	— фотовольтаический эффект.
ФБШ	— фотоэдс (фототок) в барьере Шоттки.
ФПЭ	— фотоэдс (фототок) в барьере полупроводник (КРГ)/электролит.
WL	— смачивающий слой.

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

α	— коэффициент оптического поглощения (в см ⁻¹).
$\beta^{QW(QD)}$	— коэффициент оптического поглощения КЯ (слоя КТ).
L	— ширина КЯ.
V_ϕ	— фотоэдс, фотосигнал.
I_ϕ	— фототок короткого замыкания, фототок
J_Π	— интенсивность подсветки.
J_0	— интенсивность падающего освещения.
ΔJ_0	— интенсивность освещения при подсветке ($\Delta J_0 \ll J_\Pi$).
W	— ширина ОПЗ (барьера).
$E_{ei(hi)}$	— границы (уровни) размерного квантования электронов (дырок). Отсчитываются от дна s -зоны (потолка v -зоны) для внутризонных процессов и от произвольного уровня для межзонных процессов.
$E_{lhi(hhi)}$	— границы (уровни) размерного квантования для легких (тяжелых) дырок.

1. КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ: ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И СТАТИСТИКА ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК, МЕЖЗОННОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

1.1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТИ

1.1.1. Электронный 2D газ

Рассмотрим вопрос об энергетическом спектре 2D газа на примере гетероструктуры GaAs/In_xGa_{1-x}As с одной КЯ, образованной путём встраивания тонкой (~1÷10 нм) прослойки твердого раствора In_xGa_{1-x}As в относительно более толстый (~1 мкм) слой GaAs. Ширина запрещенной зоны твердого раствора In_xGa_{1-x}As $E_g(x)$ меньше ширины запрещенной зоны GaAs ($E_{g0}=1.426$ эВ) и на границе этих материалов образуется гетеропереход так называемого «охватывающего» типа (первого рода по другой классификации) (рис. 1.1). Разрывы зоны проводимости $\Delta E_c(x)$ и валентной зоны $\Delta E_v(x)$ образуют пространственно совмещенные потенциальные ямы соответственно для электронов и дырок, ограничивающее их движение в направлении оси z , перпендикулярной плоскости слоя, что приводит к квантованию их z -компоненты волнового вектора k и энергии E [1]. Квантование становится практически существенным, если ширина ямы L_z меньше или соизмерима с де-Бройлевской длиной волны электронов и дырок $\lambda_{e(h)} = h/(2m_{e(h)}E)^{1/2}$, где $m_{e(h)}$ – эффективная масса электрона (дырки), E – их кинетическая энергия. При $m_{e(h)} = m_0$ и $E \sim kT = 0.025$ эВ при комнатной температуре $\lambda_{e(h)} \approx 3$ нм. В GaAs $m_e = 0.07m_0$ и $\lambda_e \approx 10$ нм.

Энергетический спектр электронов в яме произвольной формы (мы будем для определённости говорить об электронах, но всё сказанное, если не оговорено особо, относится и к дыркам) может быть найден методом огибающих волновых функций [2]. Энергетический спектр электронов в яме E_n и огибающая волновая функция $\chi_n(z)$ находятся из одноэлектронного уравнения Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + E_c(z) \right) \chi_n(z) = E_n \chi_n(z), \quad (1.1)$$

где функция $E_c(z)$ описывает профиль потенциальной ямы.

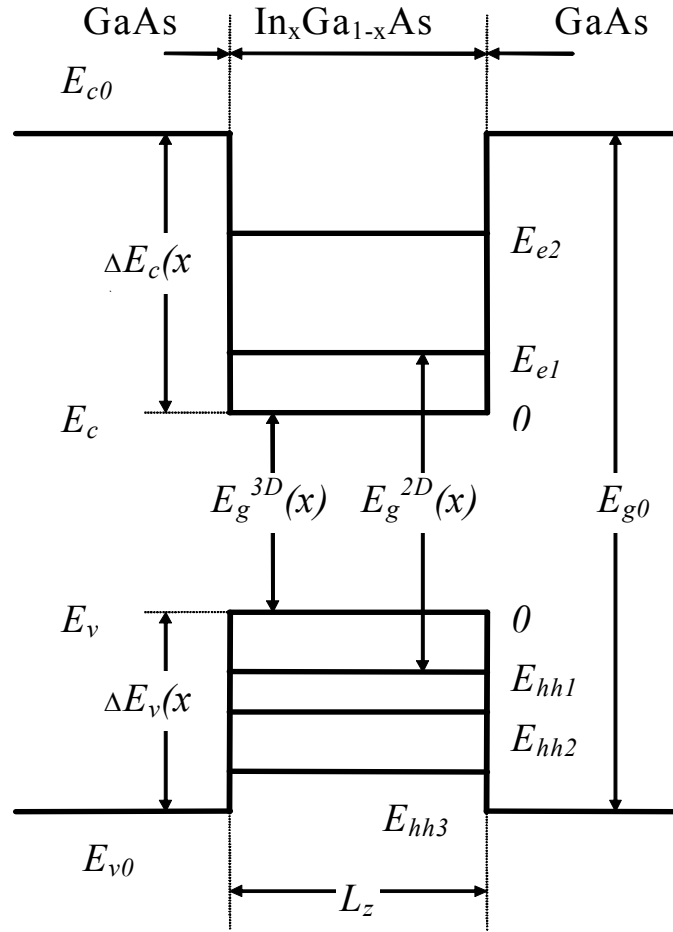


Рис. 1.1. Энергетическая диаграмма КЯ InGaAs в GaAs

В плоскости квантовой ямы движение электронов остается неограниченным. Поэтому об электронах в квантовой яме говорят как о двумерном электронном газе. Энергетический спектр x - и y -компонент энергии 2D газа является квазинепрерывным, как и в трехмерном материале.

В приближении квадратичного закона дисперсии (параболических зон) полная энергия электрона в квантовой яме может быть записана в виде:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2) + E_n. \quad (1.2)$$

Выражение (1.2) свидетельствует о наличии в КЯ двумерных подзон с квазинепрерывным энергетическим спектром, а значения E_n , соответствующие стационарным решениям уравнения (1.1), определяют размерно-квантованные положения дна этих подзон при $k_x = k_y = 0$.

Решение уравнения Шредингера для простейшего случая прямоугольной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками является классической задачей квантовой механики. Хотя подобная модель, как правило, не обеспечивает необходимой точности расчёта энергетического спектра реальных квантово-размерных объектов, она правильно передаёт основные качественные особенности спектра каждого из этих объектов и часто бывает вполне достаточна для статистических расчётов. В этом случае [1]

$$k_z = \frac{\pi}{L_z} n, \quad n=1,2,3,\dots \quad (1.3)$$

$$E_n = E_{el} n^2, \quad (1.4)$$

$$E_{el} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L_z^2}. \quad (1.5)$$

Из (1.2, 1.5) видно, что в размерно-квантованном слое электрон не может находиться на дне ямы, а его минимальная энергия в c -зоне $E_{min} = E_c + E_{el}$, что означает увеличение эффективной ширины запрещённой зоны размерно-квантованного слоя на величину E_{el} . Аналогичный эффект имеет место и в КЯ для дырок, для которых (рис. 1.1)

$$E_{h1} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_h L_z^2}. \quad (1.7)$$

Ширина запрещённой зоны размерно-квантованного слоя

$$\Delta E_g^{2D}(x, L_z) = \Delta E_g^{3D}(x) + E_{el}(x, L_z) + E_{h1}(x, L_z), \quad (1.8)$$

где $\Delta E_g^{3D}(x)$ - ширина запрещённой зоны в трёхмерном материале состава x . Величины $E_{el(h1)}$ в общем случае зависят не только от L_z , но и от x .

При расчёте спектра реальной ГКЯ GaAs/In_xGa_{1-x}As необходимо учитывать некоторые дополнительные факторы:

1. **Конечная глубина ямы.** Реальные потенциальные ямы имеют конечную глубину, которая обычно не превышает 0.2 – 0.3 эВ и соизмерима с энергией размерного квантования E_n . Для прямоугольной КЯ глубиной $\Delta E_c(x)$ k_z находится из решения трансцендентного уравнения [1]:

$$k_z L_z = (n + 1)\pi - 2 \arcsin \frac{k_z \hbar}{\sqrt{2m_e \Delta E_c}}, \quad (1.9)$$

где $n=0, 1, 2, \dots$, а значения $\arcsin$ берутся от 0 до $\pi/2$. Число подзон, которые могут поместиться в КЯ конечной глубины, при этом оказывается конечным, и они уже не

располагаются на расстояниях от дна ямы, которые пропорциональны n^2 . В неглубокой яме может поместиться всего одна подзона.

2. Влияние упругих напряжений на энергетический спектр. Постоянная решетки твёрдого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на 7 % больше постоянной решетки GaAs. Одно время считалось, что при различии постоянных более чем на 0.5 - 1% невозможно получить бездефектный гетеропереход из-за образования на границе дислокаций несоответствия. Однако позднее выяснилось, что и при относительно большом несоответствии можно выращивать бездислокационные гетерослои, если их толщина не превышает некоторого критического значения, которое зависит от степени несоответствия. Достаточно тонкие слои просто упруго деформируются (растягиваются или сжимаются), так что их постоянная решетки в плоскости слоя совпадает с постоянной решетки подложки. Для $x=0.25$ критическая толщина слоя составляет ≈ 10 нм. При докритических толщинах образуются упруго-напряженные (радиально-сжатые) слои твёрдого раствора (их называют псевдоморфными), практически не имеющие дислокаций несоответствия. Если толщина гетерослоя превышает критическую толщину, то происходит релаксация напряжений в результате образования дислокаций несоответствия и образуются не напряженные, но сильно дефектные слои, обладающие плохими электронными характеристиками.

ГКЯ GaAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ является представителем гетероструктур с напряжёнными КЯ. Твёрдый раствор $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, как и GaAs, является прямозонным полупроводником. Как известно, в алмазоподобных полупроводниках типа A^3B^5 (GaAs, InGaAs и др.) в точке $\mathbf{k}=0$ зона проводимости не вырождена, а валентная зона двукратно вырождена и состоит из соприкасающихся в этой точке подзон легких (l) и тяжелых (h) дырок с эффективными массами m_{lh} и m_{hh} соответственно. В валентной зоне имеется и третья дырочная подзона, отщепленная от первых двух на величину энергии спин-орбитального взаимодействия Δ .

В псевдоморфном напряжённом материале КЯ изменяется не только постоянная решетки, но и симметрия элементарной ячейки кристалла, что приводит к существенному изменению зонной структуры материала, в частности, к снятию вырождения в максимуме валентной зоны для легких и тяжелых дырок. Поэтому зонная структура КЯ характеризуется не одним значением ширины запрещенной зоны E_g , а двумя: E_{ghh} и E_{glh} для тяжелых и легких дырок соответственно.

Расчет E_{ghh} и E_{glh} для КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, выращенной на плоскости (001) GaAs, с учетом упругих напряжений проведен в [3] (см. также [19]). Получены следующие выражения:

$$E_{ghh} = E_g - 2 \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \frac{dE_g}{dp} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon_{xx} - \delta, \quad (1.10)$$

$$E_{glh} = E_{ghh} + \delta + \frac{1}{2}(\Delta + \delta) - \frac{1}{2} \sqrt{9\delta^2 - 2\Delta\delta + \Delta^2}, \quad (1.11)$$

где $E_g \approx 1.426 - 1.066x$ – ширина запрещённой зоны в недеформированном материале, dE_g/dp (p – давление) – коэффициент тензочувствительности, Δ – величина спин-орбитального расщепления зон в деформированном материале, $\delta = B \left(1 - 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon_{xx}$,

B – константа деформационного потенциала валентной зоны, C_{ij} – компоненты тензора упругих постоянных $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = (a_0 - a)/a_0 = x(a_0 - a_1)/a_0$ – параметр несоответствия постоянных решеток GaAs (a_0) InGaAs (a). Постоянная решетки твердого раствора в ненапряженном состоянии a может быть найдена из закона Вегарда: $a = a_0 + (a_1 - a_0)x$, где a_0 и a_1 – постоянные решетки GaAs и InAs соответственно.

Разрывы зон, определяющие глубину ямы для электронов и дырок,

$$\Delta E_c(x) = Q \Delta E_g(x), \quad (1.12)$$

$$\Delta E_v(x) = (1 - Q) \Delta E_g(x), \quad (1.13)$$

где $\Delta E_g(x) = E_{g0} - E_{gh(l)h}(x)$ и Q – относительный разрыв c -зоны. Для ГКЯ $\text{GaAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в литературе приводились значения от 0.4 до 0.8. В [4] было высказано предположение, что в напряженных ГКЯ параметр Q зависит от величины напряжений, т. е. от x , и предложена эмпирическая формула

$$Q = 0.49 - 0.28x. \quad (1.14)$$

Обычно считается, что подзона лёгких дырок полностью вытесняется из КЯ и в ней остаётся только подзона тяжелых дырок. Однако в [4] показано, что при использовании формулы (1.13) подзона лёгких дырок остаётся в КЯ при $x > 0.05$, и обнаружили на спектрах фотопроводимости пики, энергетическое положение которых хорошо соответствовало экситонному переходу $e1-lh1$. Недавно в [5] было показано, что удержанию подзоны лёгких дырок в КЯ способствует появление дополнительного барьера, обусловленного отрицательным зарядом КЯ, встроенной в квазинейтральную область полупроводника n -типа.

3. Непараболичность энергетических зон. В полупроводниковых материалах типа A^3B^5 с малыми значениями эффективных масс носителей заряда существенную роль

играет непараболичность закона дисперсии вследствие сильного электронно-дырочного взаимодействия. Поэтому использование основанного на приближении эффективной массы выражения (1.3) приводит к существенным ошибкам в вычислении энергетического спектра размерно-квантованных электронов и легких дырок. Для корректного вычисления спектра необходимо использовать модель Кейна [6]. Способ расчета спектра с учетом кейновского закона дисперсии разработан в [3].

4. Локализованные состояния электронов в КЯ. КЯ, ограничивая движение электронов в пространстве, изменяет энергетический спектр не только свободных, но и связанных электронов и дырок (примесных центров и экситонов). Можно показать [7], что если боровский радиус водородоподобного центра $r_B \gg L_z$, то спектр связанных состояний электрона в КЯ отличается от спектра трёхмерного центра только тем, что квантовое число n заменяется на $n-1/2$. Это приводит к тому, что энергия связи двумерного водородоподобного центра, соответствующая значению $n=1$, увеличивается в 4 раза (для бесконечно глубокой ямы). В реальной КЯ конечной глубины изменение энергии связи менее значительно и носит более сложный характер, в частности, энергия связи может зависеть от ширины ямы и от положения примесного центра относительно центра ямы.

Сказанное выше относится и к экситонам. В связи с увеличением энергии связи двумерных экситонов по сравнению с трёхмерными, экситонные эффекты в ГКЯ выражены значительно сильнее, чем в трёхмерных структурах, и проявляются при более высоких температурах.

1.1.2. Электронный 1D газ

В гетероструктурах на основе A^3B^5 , которые рассматриваются в данном пособии, к настоящему времени не удалось получить качественные структуры с 1D газом, т. е. ГКН. И вообще из-за трудностей физической реализации ГКН об их свойствах известно значительно меньше, чем о свойствах ГКЯ и ГКТ. Мы ограничимся поэтому рассмотрением только простейшего случая КН в виде одномерного в направлении x ящика со сторонами L_z и L_y и с бесконечно высокими потенциальными стенками на границах ящика в этих направлениях. Поскольку в такой модели КН движение по каждой координате происходит независимо от движения по другим координатам, уровни энергии даются суммой выражений вида (1.5) по направлениям z и y и непрерывным спектром по направлению x :

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left(\frac{n_1^2}{L_z^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} \right) + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_e}, \quad (1.15)$$

где n_x, n_y , независимо принимают значения 1, 2, 3, ...

1.1.3. Электронный 0D газ

В том же приближении прямоугольного ящика со сторонами L_x, L_y и L_z и бесконечно высокими стенками энергетический спектр 0D газа, т. е. квантовой точки, даётся суммой выражений вида (1.6):

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left(\frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right), \quad (1.16)$$

где в отношении квантовых чисел n_i можно сказать то же, что и в случае 1D газа. Но в отличие от спектра КЯ и КН, который, несмотря на квантование движения по отдельным направлениям, в целом является квазинепрерывным, спектр КТ полностью дискретный, т. е. КТ можно рассматривать как квазиатом, хотя она может состоять из многих тысяч обычных атомов.

Несколько лучшим приближением для КТ является модель центрально-симметричной потенциальной ямы (шара или капли) радиуса a и ограниченной глубины $U(r) = -\Delta E_c$ при $r < a$ и $U(r) = 0$ при $r > a$. Дискретный энергетический спектр такой КТ находится по значениям волнового вектора k , которые являются корнями уравнения [1]:

$$\sin ka = \pm ka \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_e a^2 \Delta E_c}}. \quad (1.17)$$

Должны быть взяты корни, для которых $\operatorname{ctg} ka < 0$.

Основной трудностью при расчете энергетического спектра реальных КТ является учёт их формы. Как следует из экспериментальных исследований, она может быть разной и зависит от технологических условий выращивания ГКТ. К тому же КТ не полностью отделены друг от друга, а имеют общее основание в виде смачивающего слоя из того же материала, который ведёт себя как КЯ. В подобных случаях переменные в уравнении Шредингера не разделяются, и оно может быть решено только численно.

В [8] численно решено трехмерное уравнение Шредингера для самоорганизованных КТ InAs/GaAs, имеющих форму пирамиды с квадратным основанием со стороной D и