

Электрические и фотоэлектрические свойства структур GaAs/ZnSe – Ge/ZnSe/Al с квантовыми точками Ge

И. Ю. Бородин, И. А. Литвинова, И. Г. Неизвестный, А. В. Прозоров, С. П. Супрун, А. Б. Талочкин,
В. Н. Шерстякова, В. Н. Шумский

Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 3 июля 2003 г.

Исследованы вольт-амперные характеристики и спектральные зависимости фото-ЭДС при $T = 4.2$ и 300 К в ненапряженных структурах с квантовыми точками (КТ) германия в системе – GaAs/ZnSe/KT–Ge/ZnSe/Al. Наблюдаемые при комнатной температуре без освещения особенности типа “кулоновской лестницы” на вольт-амперной характеристике обусловлены кулоновским взаимодействием электронов при резонансном туннелировании через собственные уровни в КТ. Особенности в спектрах фото-ЭДС связываются с поглощением излучения в системе дискретных уровней КТ. На основе экспериментальных данных построена энергетическая зонная диаграмма структуры.

PACS: 73.63.Kv

Интерес к исследованию спектров электронных состояний полупроводниковых квантовых точек (КТ) связан с их новыми свойствами, которые не наблюдаются в системах более высокой размерности, а также с перспективой использования этих свойств для разработки новых приборов на их основе [1, 2]. Полупроводниковые КТ получают с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в различных системах – Ge/Si, InAs/GaAs и других [3–5], в которых КТ сильно напряжены из-за разности постоянных решетки материалов КТ и матрицы. Упругие напряжения и их неоднородное распределение в КТ осложняют анализ спектра электронных состояний [6]. В настоящей статье излагаются результаты исследований ВАХ и спектральной зависимости фото-ЭДС в новых, ненапряженных структурах с квантовыми точками германия в системе GaAs/ZnSe/KT–Ge/ZnSe/Al. При разнице в ширине запрещенной зоны ZnSe и Ge около 2 эВ рассогласование параметров решетки для гетеросистемы ZnSe–Ge составляет примерно 0.2%. Таким образом, в этой системе отсутствуют упругие напряжения, тем не менее, в определенных режимах при МЛЭ удается получить массив КТ германия на эпитаксиальном слое селенида цинка [7, 8].

Как показано в [7], размеры островков в плоскости роста можно варьировать в диапазоне $5 \div 20$ нм при высоте $1 \div 5$ нм. Согласно изображению, полученным сканирующим туннельным микроскопом (СТМ), отличительной особенностью массива КТ является слабо выраженная пространственная упорядоченность и высокая плотность островков – $(2 \div 8) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, причем большие значения наблюдались для ориентации

подложки (001) и (110). Высокая плотность островков и низкая степень упорядоченности определяются, по-видимому, отсутствием полей упругих напряжений в данной гетеросистеме.

Структуры получались методом МЛЭ. В качестве подложки-носителя использовались пластины GaAs с ориентацией (001) n -типа проводимости, легированные до уровня 10^{18} см^{-3} . Сначала на подложке выращивался эпитаксиальный слой ZnSe толщиной 6–10 нм, а затем проводилось осаждение КТ германия, которые затем закрывались сверху слоем ZnSe той же толщины. С целью формирования активной области малых размеров на полученную структуру наносился электронный резист, в котором вскрывались окна диаметром $100 \div 150$ нм. Размер окна контролировался атомно-силовым микроскопом. На заключительном этапе проводилось осаждение алюминия и формирование контактных областей. Схема структуры приведена на врезке к рис.1.

На полученных таким образом структурах были проведены измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и спектральных зависимостей фото-ЭДС при температуре 300 и 4.2 К. Из-за малых токов и наличия больших паразитных сигналов измерить ВАХ структур с диаметром контакта 150 нм при низкой температуре в криостате не удалось. Измерения ВАХ тестовых структур большой площади показали, что при изменении температуры от 300 до 4.2 К ток уменьшается всего в $30 \div 40$ раз, что говорит о преобладании туннельных процессов.

Измерения ВАХ структуры с диаметром контакта 150 нм при комнатной температуре показали, что на характеристиках имеются особенности, которые

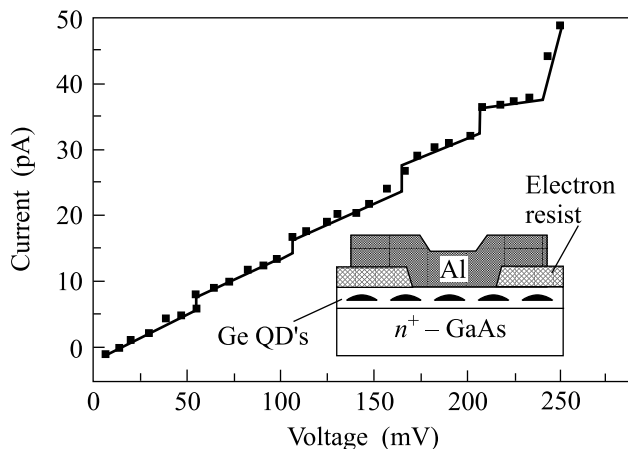


Рис.1. ВАХ структуры с контактом диаметром 150 нм при $T = 300$ К. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация ВАХ

более резко проявляются после обработки кривых: вычитанию омической составляющей шунтирующего тока. Поперечный ток через структуру определяется не только туннелированием через КТ, но и током сквозь пленку ZnSe. Пленка ZnSe, не являясь диэлектриком, может проводить ток и, кроме того, при инжекции с контактов может наблюдаться ток, ограниченный объемным зарядом. В последнем случае в слабых электрических полях должна наблюдаться линейная зависимость тока от напряжения, а при достаточно сильных электрических полях – квадратичная. Такая усредненная зависимость тока от напряжения (при наличии особенностей типа “лестницы”) действительно наблюдается, но поскольку анализ протекания тока в ZnSe не входит в задачи этой статьи, то на рис.1 приведена ВАХ в сравнительно слабых полях.

Как видно из рисунка, наблюдаются изменения тока типа кулоновской лестницы, но главной особенностью ВАХ является то, что эти изменения начинаются при напряжении менее 50 мВ и не являются строго периодичными по напряжению.

Спектральные характеристики измерялись на переменном сигнале частоты $\sim 10^2$ Гц при освещении со стороны подложки. Спектр фототока структуры при температуре $T = 300$ К и при $T = 4.2$ К без внешнего смещения приведен на рис.2. Наличие фото-ЭДС говорит о том, что в структуре имеется встроенное электрическое поле, которое обусловлено контактной разностью потенциалов. В насыщении фотонапряжения холостого хода достигало 0.12 В.

Обращает на себя внимание, что длинноволновый край спектра начинается при комнатной температуре примерно с 1.3 мкм, а при температуре жидкого гелия – с 1.15 мкм. Такое положение края не соот-

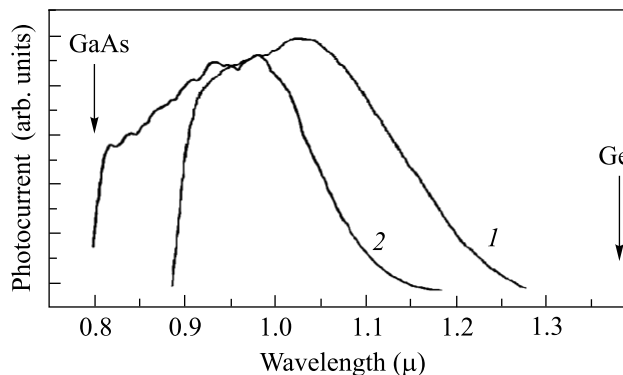


Рис.2. Спектральная зависимость фотосигнала без смещения. Освещение со стороны GaAs. Кривая 1 – при $T = 300$ К; 2 – при $T = 4.2$ К Стрелками указаны край запрещенной зоны GaAs и начало прямых переходов в объемном Ge при 4.2 К

ветствует краю поглощения в объемном германии; вместе с тем его сдвиг хорошо согласуется с изменением ширины запрещенной зоны в Ge при изменении температуры от 300 до 4.2 К. На характеристике, измеренной при температуре 4.2 К, видны особенности, которые могут быть связаны с дискретным характером спектра. В области высоких энергий край спектра резко обрывается, обрезаемый поглощением в подложке.

Наблюдаемые на ВАХ особенности типа “кулоновской лестницы” не носят строго периодического характера. Нерегулярность в периоде кулоновских осцилляций (и повторяемости ступенек кулоновской лестницы) является характерным явлением для вертикальных КТ, с небольшим числом электронов в них из-за сильного влияния взаимодействия между электронами [9]. В нашем случае, однако, из-за того, что туннелирование может идти через КТ с несколькими различающимися размерами, нерегулярность может быть связана и с этим обстоятельством. Кроме того, форма ВАХ будет определяться не только кулоновским взаимодействием, но и плотностью собственных энергетических уровней КТ и их шириной.

Можно предположить, что появление тока и наличие особенностей ВАХ при малых напряжениях, то есть в случае, когда разность уровней Ферми в алюминии и арсениде галлия мала, говорит о том, что в состоянии равновесия (при $V = 0$) по крайней мере первый квантовый уровень электрона в КТ находится ниже уровня Ферми металла.

Рассмотрим, в какой области структуры возникает фотоактивное поглощение, приводящее к возникновению фото-ЭДС. Фото-ЭДС может образовываться только при возбуждении и электронах и ды-

рок (электронно-дырочных пар) с их последующим пространственным разделением за счет встроенного электрического поля. Очевидно, что областями генерации электронно-дырочных пар не могут быть ни GaAs, ни ZnSe, так как ширина запрещенной зоны этих соединений при $T = 4.2$ К больше 1.5 эВ, а примесное поглощение не может привести к возникновению фото-ЭДС. Поглощение в массиве КТ может приводить к образованию локализованных электронов и дырок, но должен существовать механизм их пространственного разделения.

В исследуемой структуре существует встроенное электрическое поле, возникшее за счет контактной разности потенциалов между Al и GaAs, и его величина примерно равна $(3 \div 5) \cdot 10^5$ В/см. Как показывают измеренные ВАХ, слой ZnSe является туннельно-прозрачными для электронов. Значит, при освещении фотовозбужденный электрон образовавшейся электронно-дырочной пары может протуннелировать в этом поле из КТ в GaAs. Далее могут, в принципе, осуществиться две возможности: неравновесная дырка из КТ может протуннелировать в Al или электрон из Al может перейти в КТ. В любом случае во внешней цепи протечет фототок, а в режиме холостого хода в структуре возникнет фото-ЭДС.

Экспериментальные данные (известные размеры КТ, ВАХ и спектральная зависимость фото-ЭДС) вместе с имеющимися в литературе данными о величине разрыва зон для гетеропар, входящих в структуру, дают возможность построить зонную диаграмму структуры GaAs/ZnSe/КТ-Ge/ZnSe/Al.

Зонная диаграмма рассчитывалась, исходя из значений разрыва валентной зоны между GaAs и ZnSe, равного 1.3 эВ, ZnSe и Ge, равного 1.0 эВ. В литературе существует достаточно широкий диапазон разрыва зон между материалами, входящими в структуру, что связано с различием технологических условий (подготовки подложки и температуры роста), стехиометрии подложки, наличия чужеродных атомов, плоскости ориентации подложки и ряда других факторов. В работе Г. Кремера [10] проведен анализ экспериментальных данных и сделан вывод, что при росте на неполярной плоскости (110) в системе материалов GaAs, ZnSe и Ge с учетом последовательности осаждения слоев разрывы зон равны:

$$\Delta E_{v \text{ ZnSe/GaAs}} = 0.96 \text{ эВ}, \quad \Delta E_{c \text{ ZnSe/GaAs}} = 0.35 \text{ эВ},$$

$$\Delta E_{v \text{ Ge/ZnSe}} = 1.52 \text{ эВ}, \quad \Delta E_{c \text{ Ge/ZnSe}} = 0.5 \text{ эВ},$$

$$\Delta E_{v \text{ ZnSe/Ge}} = 1.29 \text{ эВ}, \quad \Delta E_{c \text{ ZnSe/Ge}} = 0.73 \text{ эВ}.$$

В то же время в [11] разрыв валентной зоны $\Delta E_{v \text{ Ge/ZnSe}}$ составляет 0.44 эВ для плоскости (001)

и существенно отличается от значения 0.93 эВ для плоскости (110), приведенного в той же работе и не согласующегося с данными [10]. При таком разбросе данных разрыв зон при расчете подбирался, исходя из следующих условий:

1) положение 1-го квантового электронного уровня в L -долине должно быть ниже, чем положение уровня Ферми системы в равновесии, которое определялось, исходя из разницы работ выхода Al и GaAs, равной 0.8 эВ;

2) оптический переход с минимальной энергией, измеренный в эксперименте, должен соответствовать переходу электрона с квантового уровня в валентной зоне КТ на ближайший к уровню Ферми свободный электронный уровень. Отметим, что наблюдаемая энергия оптического перехода соответствует переходу вблизи максимума $\Gamma_{25'}$ валентной зоны в минимум Γ_2 зоны проводимости.

Минимальную энергию излучения, при поглощении которой наблюдается фото-ЭДС, можно записать как

$$E_{\min} : E_{111hh} + E_{g \text{ Ge}} + (E_f - E_{c \text{ Ge}}),$$

где E_{111hh} – первый квантовый уровень тяжелых дырок, $E_{g \text{ Ge}}$ – ширина запрещенной зоны германия при $T = 4.2$ К и $E_f - E_{c \text{ Ge}}$ – разница между уровнем Ферми и дном зоны проводимости германия, которая (а не квантовые уровни, которые заняты электронами) определяет оптический переход с минимальной энергией фотона. Для $T = 4.2$ К минимальная экспериментальная энергия кванта, при которой наблюдается фотосигнал, составляет примерно 1.1 эВ.

Из исследований КТ методом СТМ известны их форма, распределение по высоте и диаметру в зависимости от средней толщины осажденного слоя германия [7, 8]. Опираясь на эти данные, проводилась качественная оценка картины энергетического спектра электронных и дырочных уровней в КТ размером $3 \times 15 \times 15$ нм в приближении их параллелепипедом, с учетом эффективной массы соответствующей подзоны дырок, но без учета кулоновского взаимодействия и с использованием граничных условий Бастарда. При расчете использовались величины эффективной массы носителей в ZnSe и разных долинах Ge, а также значение ширины запрещенной зоны Ge и ZnSe при температуре вблизи 0 К.

Энергетическая зонная диаграмма структуры, построенная с использованием этих расчетов, литературных данных и указанных выше условий, накладываемых экспериментом, приведена на рис.3.

Исходя из приведенной зонной диаграммы, можно видеть, что в равновесном состоянии в КТ су-

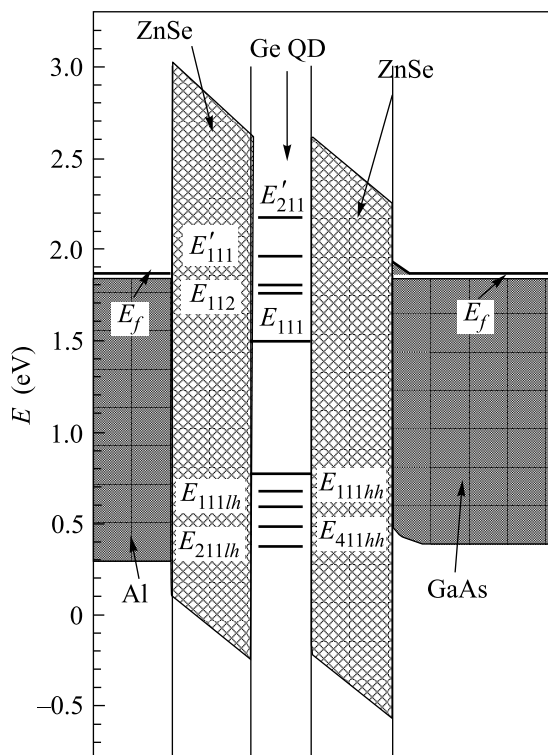


Рис.3. Нижние по энергии уровни (три цифры, первая соответствует высоте КТ) подзоны тяжелых (нижний индекс hh) и легких (hl) дырок и электронов для L-долины и Г-долины (со штрихом)

существуют уровни, расположенные ниже уровня Ферми системы, поэтому туннелирование электронов из алюминиевого контакта должно осуществляться при приложении потенциала, соответствующего собственной емкости КТ, то есть при $V \approx 40 \div 50$ мВ. При этом наличие небольшого потенциала в GaAs не должно существенно ограничивать туннелирование, так как концентрация электронов в GaAs велика ($n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и толщина области пространственного заряда вблизи гетерограницы GaAs–ZnSe не превышает нескольких десятков ангстрем. При увеличении напряжения ток ограничивается только зарядкой КТ, так как разница в энергии между соседними электронными уровнями

$$\Delta E = E_{1i+1j+1} - E_{1i+1j} = E_{1i+1j+1} - E_{1ij+1} < 2 \text{ мэВ.}$$

Здесь первый подстрочный индекс энергии соответствует высоте, а второй и третий — основанию КТ.

Так как с коротковолновой части поглощение в КТ ограничено поглощением в GaAs, то, очевидно, что переходы на уровень E'_{211} не могут наблюдать-

ся. Наличие особенностей на спектральной характеристике фотосигнала может быть связано с различием в коэффициенте поглощения для различных переходов. Отсутствие ярко выраженного дискретного спектра объясняется тем, что в экспериментальном спектре фото-ЭДС проявляются оптические переходы в КТ разного размера. Наличие точек с разбросом по размерам следует из гистограммы распределения по высоте, полученной в работе [6].

Таким образом, изучены ВАХ и фотоэлектрические свойства ненапряженной системы n -GaAs/ZnSe/Ge-QD/ZnSe/Al с КТ. На ВАХ при комнатной температуре обнаружены особенности, которые связаны с кулоновскими эффектами. Обнаружена фото-ЭДС, возникающая при поглощении света в КТ. На основе экспериментальных данных построена зонная диаграмма системы, которая не противоречит имеющимся в литературе сведениям о величине разрыва зон соответствующих гетеропар. Она хорошо объясняет наблюдаемую ВАХ и спектральную зависимость фото-ЭДС.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 02-02-17800), проектов “Поверхностно-атомные структуры” и “Низкоразмерные квантовые структуры”. Авторы благодарят А. Е. Плотникова за помощь при изготовлении структур.

1. F. A. Reboredo and Alex Zunger, Phys. Rev. **B62**, R2275 (2000).
2. M. Palumbo, G. Onida, R. Del Sole et al., Phys. Stat. Sol. (b) **224**, 247 (2001).
3. Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов, В. А. Шукин и др., ФТП **32**, 385 (1998).
4. I. L. Krestnikov, M. V. Maximov, A. V. Sakharov et al., J. Cryst. Growth **184/185**, 545 (1998).
5. Y. W. Zhang. Phys. Rev. **B61**, 10388, (2000).
6. M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, Phys. Rev. **B52**, 11969 (1995).
7. И. Г. Неизвестный, С. П. Супрун, А. Б. Талочкин и др., ФТП **35**, 1135 (2001).
8. I. G. Neizvestny, S. P. Suprun, V. N. Shumsky et al., Nanotechnology **12**, 437 (2001).
9. Leo P. Kouwenhoven, Charles M. Marcus, Paul L. Mceuen et al., *Proceed. of Advanced Study Institute on Mesoscopic Electron Transport*, Kluwer, 1997.
10. H. Kroemer, Surf. Sci. **132**, 543 (1983).
11. G. Bratina, R. Nicolini, L. Sorba, et al., J. Cryst. Growth **127**, 387 (1993).