

# Фотоэлектрическая спектроскопия гетероструктур с квантовыми точками InAs/GaAs в системе полупроводник/электролит

© И.А. Карпович<sup>¶</sup>, А.П. Горшков, С.Б. Левичев, С.В. Морозов, Б.Н. Звонков, Д.О. Филатов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603600 Нижний Новгород, Россия

(Получена 18 июля 2000 г. Принята к печати 23 октября 2000 г.)

Фотовольтаический эффект в переходе полупроводник/электролит является эффективным методом изучения энергетического спектра гетероструктур с самоорганизованными квантовыми точками InAs/GaAs. Важным достоинством метода является высокая чувствительность, позволяющая получать фотоэлектрические спектры от квантовых точек с большими барьерами для эмиссии электронов и дырок из квантовых точек в матрицу и при низкой поверхностной плотности точек ( $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ ). В сильном поперечном электрическом поле наблюдается уширение линий оптических переходов в квантовых точках и эмиссия электронов и дырок из квантовых точек в матрицу непосредственно из возбужденных состояний. Обнаружен эффект смены знака фотоэдс при достаточно большом положительном смещении на барьере в полупроводнике, связанный с образованием положительного заряда на границе покровного слоя и электролита и отрицательного заряда на примесях и дефектах в слое квантовых точек.

## 1. Введение

Фотоэлектрическая спектроскопия, основанная на исследовании спектров фотовольтаического эффекта в барьерах разного типа и фотопроводимости, расширяет арсенал оптических методов диагностики квантово-размерных структур [1–7]. Она позволяет определять энергетический спектр и некоторые другие характеристики квантовых объектов (квантовых ям, точек и др.) при низких уровнях фотовозбуждения, в широкой области спектра, при комнатной температуре. Фотоэлектрические методы относительно мало чувствительны к типу зонной структуры материала (прямозонная, непрямозонная) и его дефектности, что при решении разных вопросов может выступать как их достоинство или недостаток.

Эффективность методов фотоэлектрической спектроскопии была показана главным образом при исследовании гетероструктур с квантовыми ямами. Применение методов к гетероструктурам с самоорганизованными квантовыми точками (ГКТ), в частности типа InAs/GaAs, сталкивается с определенными трудностями, из-за которых они редко используются для диагностики этих структур [7]. Одна из главных трудностей связана с меньшим, чем у квантовых ям (КЯ), коэффициентом оптического поглощения квантовых точек (КТ) при обычной поверхностной плотности КТ  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , что затрудняет выделение связанной с ними фоточувствительности на фоне примесной фоточувствительности структур. Другая трудность связана с большей, чем у КЯ, высотой потенциальных барьеров, которые ограничивают эмиссию электронов и дырок из КТ в матрицу, необходимую для возникновения фотоэлектрических эффектов.

Одним из наиболее удобных методов фотоэлектрической диагностики квантово-размерных структур является метод спектроскопии конденсаторной фотоэдс (КФЭ) [6], в котором измеряется спектр поверхностной фотоэдс

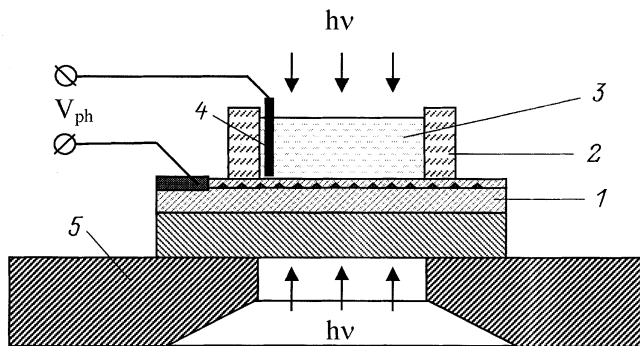
квантово-размерной структуры в конденсаторе с прижимными диэлектриком (пластинка слюды) и металлическим электродом. Благодаря наличию обедненного слоя на естественной поверхности GaAs для наблюдения КФЭ не требуется создавать в квантово-размерной структуре искусственный барьер (барьер Шоттки или  $p-n$ -переход). Однако этим методом обычно не удается обнаруживать КТ при плотности  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$  [7].

В данной работе изучалась возможность диагностики ГКТ InAs/GaAs с помощью родственного КФЭ метода — измерения фотоэдс в переходе полупроводник/электролит (ФПЭ) с жидким электролитом. Этот метод широко использовался для исследования поверхностных свойств полупроводников [8]. В [4] он был применен для исследования энергетического спектра структур InGaP/GaAs с одиночными квантовыми ямами и сверхрешетками, и было отмечено высокое разрешение спектров, полученных этим методом. Далее мы покажем, что достоинства этого метода и его преимущества в некоторых отношениях перед другими фотоэлектрическими методами особенно важны при исследовании ГКТ. Они вполне компенсируют некоторые неудобства и ограничения, связанные с использованием жидкого электролита.

## 2. Методика эксперимента

Для создания электролитической ячейки к ГКТ, нанесенной на полупроводящую или проводящую подложку, плотно прижималось тефлоновое кольцо с внутренним диаметром 5 мм и высотой 4 мм, которое вместе с образцом служило резервуаром для электролита (рис. 1). В качестве электролита использовался 0.5 М раствор KCl в смеси с глицерином в соотношении 1:1. Электродом сравнения служила погруженная в электролит Pt-проволока. Конструкция ячейки позволяла освещать образец через электролит и через подлож-

<sup>¶</sup> E-mail: get@phys.unn.runnet.ru



**Рис. 1.** Схема электролитической ячейки для исследования спектров ФПЭ. 1 — образец ГКТ, 2 — тefлоновое кольцо, 3 — электролит, 4 — Pt-электрод, 5 — держатель образца.

ку. Последний вариант использовался в тех случаях, когда электролит обладал значительным поглощением в исследуемой области спектра (при энергии фотонов  $h\nu < 0.9$  эВ).

Фотозлектрические спектры измерялись при модулированном освещении с частотой 800 Гц в малосигнальном режиме с синхронным детектированием сигнала.

Исследовались ГКТ GaAs/InAs, полученные методом газовой фазной эпитаксии при атмосферном давлении с использованием металлоорганических соединений Ga, In и арсина (метод МОСГЭ). ГКТ выращивались на поверхности GaAs (100) с разориентацией  $3^\circ$  в направлении [110]. Буферный слой *n*-GaAs толщиной 0.8 мкм выращивали при температуре  $650^\circ\text{C}$ , затем температуру снижали до  $530\text{--}510^\circ\text{C}$  и наносили слой КТ InAs. Триметилиндий и арсин подавались в реактор отдельно с интервалом 4 с в течение 6 и 2 с соответственно с числом циклов до 10. При этом номинальная толщина слоя InAs по оценке составляла  $\sim 1.5$  нм, т.е. около 5 монослоев. В процессе осаждения слой КТ легировался висмутом, что позволяло получать более однородные по размерам КТ. Морфология и фотозлектронные свойства легированных Вi ГКТ детально исследованы в [9]. Выращивались ГКТ без покровного слоя и с покровным слоем GaAs толщиной  $\sim 15$  нм.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

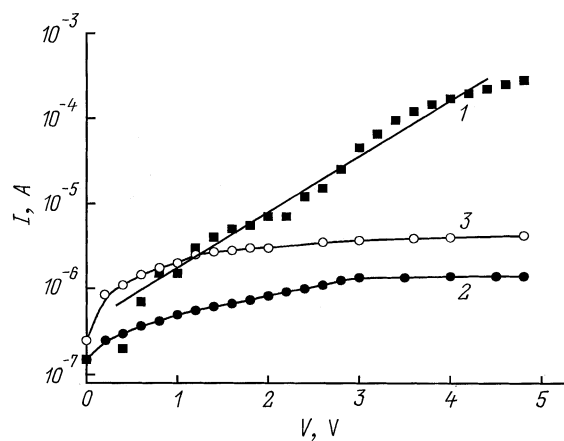
#### 3.1. Общая характеристика метода ФПЭ

Статические вольт-амперные характеристики (ВАХ)  $I(V)$  электролитической ячейки ГКТ/электролит/Pt (рис. 2) качественно подобны характеристикам полупроводникового фотодиода с барьером Шоттки или *p-n*-переходом. При обратном смещении на барьере в полупроводнике, соответствующем *n*-типу проводимости полупроводника (ГКТ — анод), наблюдается насыщение темного тока и фототока. Плотность тока насыщения близка к расчетному значению для

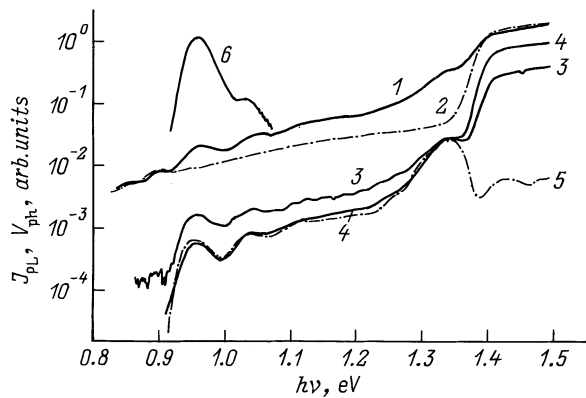
барьера Шоттки в *n*-GaAs при высоте барьера  $\sim 0.6$  эВ (принималось значение, определяемое пиннингом уровня Ферми на свободной поверхности). Это говорит о том, что при обратном смещении напряжение падает в основном на барьере обедненного слоя в полупроводниковом электроде. Стационарная фотоэдс в режиме разомкнутой цепи при монохроматическом освещении в области собственного поглощения GaAs ( $h\nu = 1.5$  эВ) имеет величину  $\sim 0.3$  В. Это значение согласуется с ожидаемой величиной для указанной высоты барьера. Близкие значения были получены методом Кельвина на свободной поверхности GaAs [5].

При прямом смещении (ГКТ — катод) наблюдались близкая к экспоненциальной зависимость тока от напряжения при малых напряжениях (рис. 2, кривая 1) и выход на насыщение при достаточно большом напряжении. Однако показатель неидеальности ВАХ при аппроксимации прямого тока выражением  $I \propto \exp(qV/mkT)$  оказывается очень большим ( $m \approx 20$ ), что, очевидно, обусловлено значительным падением напряжения в электролите и на контакте Pt/электролит.

На рис. 3 приведены фотозлектрические спектры  $V_{ph}(h\nu)$ , полученные разными методами (фотопроводимости, КФЭ и ФПЭ) на одной и той же легированной Вi ГКТ, в которой поверхностная плотность КТ была достаточно высока ( $\sim 2 \cdot 10^{10}$  см $^{-2}$ ), чтобы провести измерения спектров всеми этими методами. Благодаря высокой однородности КТ по размерам и химическому составу на всех спектрах хорошо разрешаются и совпадают по энергии основной оптический переход (пик при энергии  $h\nu = 0.96$  эВ) и расположенные почти эквидистантно на расстоянии  $\sim 80$  мэВ от него переходы на первый и второй уровни возбуждения. Энергетические положения пиков фоточувствительности хорошо согласуются со спектром фотolumинесценции  $J_{PL}(h\nu)$  КТ (кривая б). В области прозрачности GaAs и электролита  $0.9 < h\nu < 1.35$  эВ спектры ФПЭ при освещении



**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики перехода ГКТ/электролит. 1 — прямое смещение (ГКТ — катод); 2, 3 — обратное смещение (ГКТ — анод), измерения в темноте (2) и при освещении (3).



**Рис. 3.** Фотоэлектрические спектры ГКТ, полученные разными методами: 1 — метод планарной фотопроводимости, 2 — то же для однородного слоя GaAs; 3 — метод конденсаторной фотоэдс; 4 — метод фотоэдс в переходе ГКТ/электролит (освещение со стороны электролита), 5 — то же (освещение со стороны подложки). 6 — спектр фотолуминесценции.

со стороны электролита и подложки совпадают (кривые 4, 5). Наличие заметной фоточувствительности в области собственного поглощения GaAs при освещении со стороны подложки связано с действием рассеянного излучения. Полоса фоточувствительности с полкой в области 1.35 эВ относится к смачивающему слою.

Для сравнения на рис. 3 приведен спектр планарной фотопроводимости слоя GaAs, полученного в аналогичных условиях (кривая 2). Он совмещается со спектром фотопроводимости ГКТ в области собственного поглощения GaAs. Видно, что фоточувствительность от слоя КТ при энергиях  $h\nu < 1.4$  эВ только в 2–3 раза превышает примесную фоточувствительность GaAs. Известно, что фотопроводимость слоев GaAs в обычных условиях имеет барьерную природу и определяется модуляцией при освещении ширины поверхностного и внутреннего (на границе слой/подложка) барьеров [10]. В области слабого поглощения GaAs при  $h\nu < 1.4$  эВ доминирует примесная фотопроводимость, связанная с внутренним барьером, которая определяется в основном поглощением излучения глубокими центрами *EL2* и *HL1* в полупроводящей подложке и имеет красную границу при  $h\nu \approx 0.75$  эВ. Концентрация этих центров в эпитаксиальном слое на 1–2 порядка меньше, чем в подложке, и не вносит заметного вклада в фоточувствительность. Наличие фона примесной фоточувствительности от подложки приводит к тому, что методом фотопроводимости трудно обнаружить КТ, если их концентрация  $\lesssim 10^{10}$  см<sup>-2</sup>.

При измерении КФЭ в конденсаторе, одной из обкладок которого является квазинейтральная область самой ГКТ, к которой делается омический контакт, внутренний барьер, казалось бы, не должен проявляться. Однако из-за малой емкости измерительного конденсатора и наличия паразитной емкостной связи подложки с измерительным конденсатором фон примесной фоточувстви-

тельности от подложки становится только слабее, но не исчезает совсем. Это видно из сравнения кривых 1 и 3 на рис. 3. В результате применение метода КФЭ позволяет понизить минимальную концентрацию обнаружения КТ только до уровня  $\sim 5 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup>. Примерно такая же концентрация КТ необходима и для использования метода фотоэдс в барьере Шоттки.

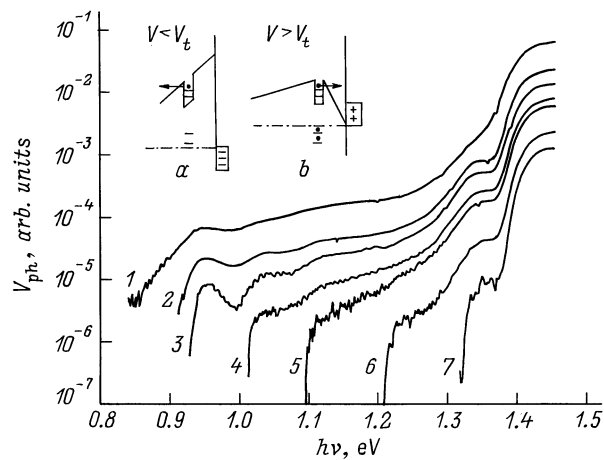
Характерными особенностями метода ФПЭ являются практически полное отсутствие фона примесной фоточувствительности от подложки и очень низкий уровень шума, что связано с высокой емкостью электролитического конденсатора. Благодаря этим особенностям метода его применение позволяет понизить минимальную концентрацию обнаружения КТ примерно на порядок по сравнению с другими фотоэлектрическими методами, что является главным преимуществом метода, особенно ценным при исследовании ГКТ. Кроме того, в методе ФПЭ в определенной степени совмещаются достоинства методом КФЭ (не требуется какой-либо предварительной подготовки образцов к измерениям, доступная для внешних воздействий поверхность) и фотоэдс на барьере Шоттки (возможность осуществления токового режима измерений и изменения в широком диапазоне напряженности электрического поля в окрестности квантово-размерных объектов). Спектроскопия ФПЭ предоставляет и некоторые уникальные возможности исследования ГКТ, в частности возможность изучения *in situ* процессов образования и пассивации дефектов в этих структурах, связанных с фотоэлектрохимическими реакциями на их поверхности.

### 3.2. Влияние электрического поля на спектр ФПЭ

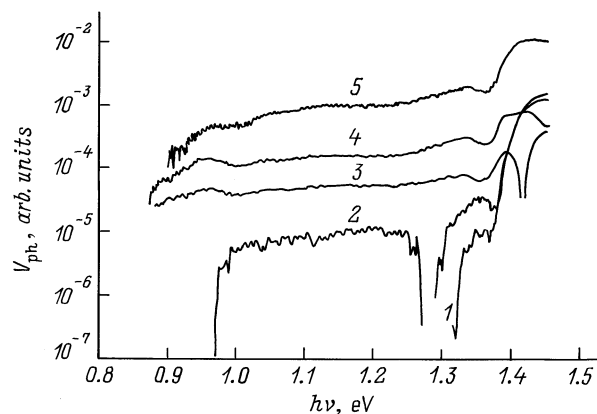
На рис. 4 и 5 показано влияние поперечного электрического поля на спектры ФПЭ, снятые в режиме прохождения тока через полупроводниковый электрод.

При обратном смещении на барьере, когда напряженность поля в области пространственного заряда и, следовательно, в слое КТ увеличивается с ростом смещения, фоточувствительность возрастает, но при этом заметно ухудшается разрешение структуры спектра (рис. 4, кривые 1, 2). Ширина пика основного перехода, определенная по форме края фоточувствительности, увеличивается при напряжении  $-4$  В почти в 2 раза по сравнению с шириной пика при нулевом смещении (40 мэВ). При прямом смещении на барьере фоточувствительность уменьшается, но разрешение спектра возрастает (кривая 3).

При достаточно большом прямом смещении наблюдается последовательное исчезновение пиков и полос фоточувствительности с ростом напряжения: сначала исчезает пик основного перехода (рис. 4, кривая 4), а затем и переходов на уровни возбуждения (кривые 5 и 6). При напряжении смещения  $+2.7$  В (кривая 6) выявляется незаметная в полном спектре полоса фоточувствительности с порогом  $\approx 1.22$  эВ, связанная с наличием другого массива более мелких КТ, обычно образующихся



**Рис. 4.** Влияние поперечного электрического поля в слое КТ на спектр ФПЭ.  $V$ , В: 1 — (−4.0), 2 — 0.0, 3 — (+1.4), 4 — (+1.8), 5 — (+2.1), 6 — (+2.7), 7 — (+3.0). На вставках — энергетические диаграммы приконтактной области перехода полупроводник/электролит при положительном смещении меньше порогового  $V_t$  (а) и больше порогового (б).



**Рис. 5.** Влияние поперечного электрического поля в слое КТ на спектр ФПЭ.  $V$ , В: 1 — (+3.0) (кривая 7 на рис. 4), 2 — (+3.2), 3 — (+3.4), 4 — (+4.0), 5 — (+8.0).

в исследуемых ГКТ [9]. На данном образце при 77 К наблюдался соответствующий этой полосе слабый пик фотолуминесценции (ФЛ) при энергии  $h\nu \approx 1.3$  эВ. При напряжении  $V = +3$  В в спектре ГКТ исчезает вся полоса фоточувствительности от КТ и остается только полоса от квантовой ямы смачивающего слоя (WL) (кривая 7). Заметим, что в спектрах ФЛ исследованных ГКТ редко наблюдался пик ФЛ от смачивающего слоя при 77 К, в то время как в фотозлектрических спектрах эта полоса всегда присутствует, даже когда сами КТ не дают заметного вклада в фоточувствительность.

Неожиданным оказалось влияние на спектр ГКТ прямого смещения выше некоторого порогового значения  $V_t = +3$  В для данной структуры (рис. 5). Спектр фоточувствительности от КТ стал при этом восстанавливаться, но изменился знак фотоэдс сначала в области

поглощения КТ (кривая 2), затем смачивающего слоя (кривая 3) и, наконец, во всей области поглощения ГКТ (кривые 4, 5). При этом фоточувствительность в области основного перехода в КТ значительно превысила фоточувствительность при нулевом смещении и даже фоточувствительность при обратном смещении. Однако при большом прямом смещении, как и при большом обратном смещении, почти полностью исчезла тонкая структура спектра и сильно вырос уровень шума. Описанный эффект наблюдался только на ГКТ с достаточно тонким покровным слоем ( $\sim 15$  нм).

Эмиссия электронов и дырок из КТ в матрицу, с которой связано явление ФПЭ в области поглощения КТ, имеет туннельную природу. На это указывает необходимость встраивания слоя КТ в область сильного поля поверхностного барьера для появления заметной фоточувствительности от КТ и полное исчезновение фоточувствительности от КТ при достаточно большом прямом смещении. Оценки показывают, что уменьшения энергии активации термического выброса в результате эффекта Шоттки в полях  $\sim 5 \cdot 10^4$  В/см было бы недостаточно для этого. Время жизни фотоэлектронов и фотодырок на уровнях возбуждения КТ в общем случае определяется скоростями трех процессов: релаксации в основное состояние, излучательной и безызлучательной рекомбинации и эмиссии из КТ в матрицу.

Влияние поля на ширину линий оптических переходов в КТ можно объяснить изменением прозрачности треугольного барьера, через который происходит туннельная эмиссия. Поскольку слой КТ находится почти в области вершины поверхностного барьера, основную роль в возникновении фотоэдс играет эмиссия электронов, а не дырок (рис. 4, вставка а). Эффективная ширина барьера для туннелирования и, следовательно, его прозрачность зависят от напряженности поля в окрестности КТ: прозрачности барьера возрастает при обратном смещении и уменьшается при прямом смещении на барьере. При этом время жизни неравновесных электронов на уровнях КТ соответственно уменьшается или возрастает, а ширина линии оптического перехода в соответствии с соотношением неопределенности изменяется обратно пропорционально этому времени. Для того чтобы неопределенность в энергии была соизмерима с шириной линии излучения ансамбля КТ ( $\sim 40$  мэВ), необходимо, чтобы время жизни по отношению к эмиссии было  $\sim 0.1$  пс. Процессы межуровневой релаксации носителей и их излучательной рекомбинации в КТ характеризуются значительно большими временами ( $\sim 10$  и  $\sim 100$  пс соответственно). Заметим, что вблизи порога исчезновения пика фоточувствительности может наблюдаться кажущееся сужение пика, обусловленное тем, что фоточувствительность от более крупных точек исчезает при меньшем напряжении смещения. Это заметно на кривой 3 рис. 4, где пик основного перехода выглядит обрезанным со стороны низких энергий.

Тот факт, что поле влияет на ширину линии не только основного перехода, но и переходов в возбужденные

состояния КТ, а также последовательное, а не одновременное исчезновение и появление линий спектра КТ при прямом смещении, показывает, что в достаточно сильном электрическом поле эмиссия неравновесных электронов и дырок из КТ в матрицу происходит непосредственно с уровней возбуждения КТ. Этот вывод вполне согласуется с вышеприведенными оценками различных времен, которые могут определять время жизни возбужденного состояния.

Восстановление фоточувствительности от КТ со сменой знака фотоэдс при достаточно большом прямом смещении  $V > V_i$  можно объяснить сменой знака заряда на границе ГКТ/электролит с отрицательного на положительный в результате электрохимических процессов на электроде. На полупроводниковом катоде нейтрализуются протоны из электролита и выделяется атомарный водород. При достаточно большой плотности тока на поверхности ГКТ может образоваться положительный заряд в результате пассивации поверхностных состояний атомарным водородом и накопления протонов на поверхности. При отсутствии в поверхностном барьере слоя КТ это привело бы к изменению направления изгиба зон в приповерхностной области на противоположный, т.е. к образованию обогащенного слоя на поверхности, что действительно наблюдается на поверхности ряда полупроводников [8]. В данном случае этого не происходит, так как образование обогащенного слоя с встроенным в него слоем КТ привело бы к заполнению уровней КТ электронами и исчезновению не только фоточувствительности, но и поглощения излучения квантовыми точками. Мы полагаем, что уменьшение высоты барьера до некоторого значения приводит к появлению отрицательного заряда в слое КТ и возникновению двойного заряженного слоя на поверхности, разделенного покровным слоем в качестве диэлектрика. При достаточно большом положительном поверхностном заряде электрическое поле в этом слое обеспечит возможность туннельной эмиссии электронов уже не в объем полупроводника, а в сторону поверхности (рис. 4, вставка *b*), что объясняет смену знака фотоэдс и восстановление фоточувствительности от слоя КТ.

Заметим, что отрицательный заряд в слое КТ не может быть локализован непосредственно на КТ, так как их поверхностная плотность недостаточна для создания необходимой для туннелирования в смачивающий слой напряженности поля  $\sim 5 \cdot 10^4$  В/см. Если считать, что расстояние от вершин кластеров (КТ) до поверхности покровного слоя составляет  $\sim 10$  нм, то для создания такого поля требуется поверхностная плотность зарядов  $\sim 3 \cdot 10^{11}$  см $^{-2}$ . Очевидно, такой заряд может быть локализован только на примесях и дефектах в слое КТ (рис. 4, вставка *b*).

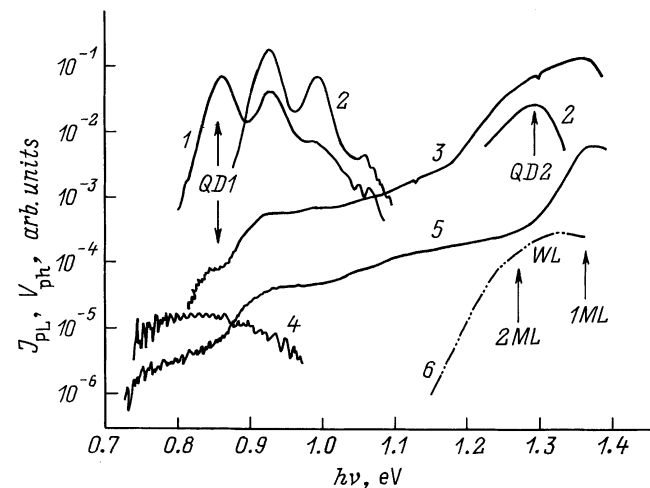
Фотовозбуждение в области собственного поглощения GaAs при наличии такого барьера приведет к возникновению в нем фототоков противоположного направления. Несмотря на малую толщину покровного слоя, генерируемый в нем фототок при достаточно большом прямом

смещении становится больше фототока противоположного направления, однако из-за эффекта компенсации фототоков фоточувствительность при большом прямом смещении почти на порядок меньше фоточувствительности при обратном смещении.

### 3.3. Влияние эмиссионного барьера в квантовых точках на спектр ФПЭ

Некоторые особенности морфологии и фотоэлектронных свойств ГКТ, полученных МОСГЭ, в частности низкие значения энергии основного перехода в КТ, связывались в [9] с образованием на границе КТ переходного слоя твердого раствора, играющего роль внешней квантовой ямы в комбинированных слоях КЯ/КТ [11]. Уменьшение энергии основного перехода означает увеличение высоты барьеров, определяющих скорость эмиссии электронов и дырок из КТ в GaAs. При достаточно большой высоте этих барьеров фотоэлектрическая чувствительность от слоя КТ должна исчезнуть.

На рис. 6 показаны спектры ФЛ и ФПЭ двух ГКТ: с покровным слоем (кривые 1, 3) и без него (кривые 4, 5). В результате оптимизации условий осаждения в первой структуре было получено, по-видимому, одно из самых низких значений энергии основного перехода в КТ InAs/GaAs при комнатной температуре — 0.85 эВ, которому соответствует длина волны 1.46 мкм. При этом ширина пика ФЛ QD1 на полувысоте была  $\sim 25$  мэВ, что свидетельствует о высокой однородности КТ по размерам и химическому составу. Однако поверхностная плотность КТ, оцененная по соотношению между значениями фоточувствительности в области поглощения КТ и смачивающего слоя [9], была невелика ( $\sim 3 \cdot 10^9$  см $^{-2}$ ).



**Рис. 6.** Спектры фотолюминесценции и фотоэдс гетероструктур с низкой энергией основного перехода в КТ. ГКТ с покровным слоем: 1 — спектр ФЛ при 300 К, 2 — то же при 77 К, 3 — спектр ФПЭ; ГКТ без покровного слоя: 4 — спектр ФЛ при 77 К, 5 — спектр ФПЭ, 6 — выделенный спектр фоточувствительности (поглощения) смачивающего слоя.

Из-за этого получить спектры фоточувствительности от КТ на этой структуре удалось только методом ФПЭ.

При энергии основного перехода в КТ  $\lesssim 0.9$  эВ электрическое поле поверхностного барьера в КТ даже при минимальной толщине покровного слоя (15 нм) оказывается недостаточно сильным для того, чтобы квантовый выход туннельной эмиссии фотоэлектронов в области основного перехода был близок к единице. Поэтому пик фоточувствительности в этой области оказывается значительно ниже пика в области перехода на первый уровень возбуждения (рис. 6, кривая 3), тогда как в ГКТ с большим значением энергии основного перехода, где нет такого ограничения, высоты этих пиков почти одинаковы (см. рис. 3). Этот факт подтверждает вывод о том, что фотоэлектроны и фотодырки на уровнях возбуждения не успевают релаксировать на основной уровень до их эмиссии из КТ.

В ГКТ без покровного слоя поверхностная плотность КТ, непосредственно измеренная на сканирующем атомно-силовом микроскопе, оказалась  $\sim 7 \cdot 10^9$  см $^{-2}$ . Методом ФПЭ при обратном смещении на барьере удалось обнаружить фоточувствительность от поверхностных КТ и проследить ее вплоть до энергии  $h\nu \approx 0.75$  эВ (рис. 6, кривая 5). Как и следовало ожидать при таком малом значении энергии основного перехода, фоточувствительность вблизи порога оказалась очень низкой по сравнению с фоточувствительностью при энергии квантов  $h\nu > 0.9$  эВ, когда квантовая эффективность эмиссии становится близкой к единице. О том, что порог был достигнут, свидетельствует обнаруженный на этой структуре при 77 К широкий пик ФЛ с энергией максимума  $h\nu \approx 0.83$  эВ (кривая 4), который с учетом температурного смещения соответствует порогу фоточувствительности. Большое красное смещение энергии основного перехода в поверхностных КТ было обнаружено ранее методом ФЛ в работе [12] и объяснено релаксацией упругих напряжений в таких КТ. Сильное уширение полосы ФЛ от поверхностных КТ, вероятно, обусловлено увеличением дисперсии эффективных размеров КТ в связи с их неоднородным окислением. Подобное явление наблюдалось и на спектрах ФЛ частично окисленных поверхностных квантовых ям [5].

В структуре с покровным слоем КТ смачивающий слой если и образуется, то полностью окисляется на воздухе, и поэтому он не проявляется в спектре КФЭ (кривая 5). Подъем фоточувствительности при  $h\nu > 1.3$  эВ связан с краем собственного поглощения GaAs. В структуре с покровным слоем (кривая 3) увеличение фоточувствительности при  $h\nu > 1.15$  эВ связано со смачивающим слоем. Если совместить кривые 5 и 3 при  $h\nu < 1.15$  эВ и найти разность, то мы должны получить спектр фоточувствительности смачивающего слоя (WL), который характеризует и спектр оптического поглощения этого слоя (кривая 6). Стрелками показаны расчетные значения края поглощения для напряженных смачивающих слоев InAs толщиной 1 и 2 монослоя (ML). Уменьшение фоточувствительности

(поглощения) более чем в 2 раза в диапазоне толщин от 1 до 2 монослоев говорит о том, что смачивающий слой, вероятно, имеет номинальную толщину, промежуточную между этими значениями.

Уже говорилось, что в исследованных ГКТ наряду с массивом относительно крупных КТ (размер в основании  $\sim 40$  нм и высота  $\sim 6$  нм) обычно образуется и массив более мелких КТ (с размерами  $\sim 30$  нм и  $\sim 1.6$  нм соответственно) [9]. С ними связан пик ФЛ QD2 при энергии  $h\nu \approx 1.29$  эВ, который наблюдается при 77 К (кривая 2). Отсутствие какой-либо особенности на кривой 6 при энергии  $h\nu \approx 1.21$  эВ (с поправкой на температурное смещение основного перехода) объясняется недостаточно высокой поверхностной плотностью КТ этого типа. Их удается обнаружить на спектрах фоточувствительности только при оптимально подобранном положительном смещении (рис. 4, кривая 6).

## Заключение

Проведенные исследования показывают, что спектроскопия фотовольтаического эффекта в переходе полупроводник/электролит существенно расширяет возможности фотозлектрической диагностики гетероструктур с квантовыми точками типа InAs/GaAs. Они продемонстрированы измерениями фотозлектрических спектров от КТ с большой высотой барьера для эмиссии электронов и дырок и с низкой поверхностной концентрацией, а также данными по влиянию поля на спектры фоточувствительности. Эти исследования показали, что поперечное электрическое поле влияет на ширину линий оптических переходов в КТ и в сильных полях туннельная эмиссия электронов из КТ в матрицу происходит непосредственно с уровня возбуждения. Использование фотозлектрических процессов в переходе ГКТ/электролит открывает перспективы управления состоянием поверхности этих структур.

Авторы выражают благодарность В.Я. Алешкину за полезное обсуждение некоторых вопросов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 98-02-16688, 00-02-17598), Министерства образования РФ (гранты № 97-7.1-204 и 015.06.01.19), программы МНТП "Физика и технология твердотельных наноструктур" (грант № 99-1141) и совместной программы Министерства образования РФ и CRDF (BRHE Program, REC-001).

## Список литературы

- [1] P. Blood. J. Appl. Phys., **58**, 2288 (1985).
- [2] H.J. Polland, Y. Horikoshi, E.O. Gobel, J. Kuhl, K. Ploog. Surf. Sci., **174**, 278 (1986).
- [3] И.А. Карпович, В.Я. Алешкин, А.В. Аншон, Т.С. Бабушкина, Б.Н. Звонков, И.Г. Малкина. ФТП, **24**, 2172 (1990).
- [4] X. He, M. Raseghi. Appl. Phys. Lett., **262**, 618 (1993).

- [5] И.А. Карпович, В.Я. Алешкин, А.В. Аншон, Н.В. Байдусь, Л.М. Батукова, Б.Н. Звонков, С.М. Планкина. *ФТП*, **26**, 1886 (1992).
- [6] И.А. Карпович, Д.О. Филатов. *ФТП*, **30**, 1745 (1996).
- [7] Б.Н. Звонков, И.Г. Малкина, Е.Р. Линькова, В.Я. Алешкин, И.А. Карпович, Д.О. Филатов. *ФТП*, **31**, 1100 (1997).
- [8] Ю.Я. Гуревич, Ю.В. Плесков. *Фотоэлектрохимия полупроводников* (М., Наука, 1983).
- [9] Б.Н. Звонков, И.А. Карпович, Н.В. Байдусь, Д.О. Филатов, С.В. Морозов. *ФТП*, **35** (1), 92 (2001).
- [10] И.А. Карпович, Б.И. Бедный, Н.В. Байдусь, С.М. Планкина, М.В. Степихова, М.В. Шилова. *ФТП*, **23**, 2164 (1989).
- [11] K. Nishi, H. Saito, S. Sugou, J.-S. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1111 (1999).
- [12] H. Saito, K. Nishi, S. Sugou. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2742 (1998).

*Редактор Л.В. Шаронова*

### **Photoelectric spectroscopy of InAs/GaAs quantum dot heterostructures in a semiconductor/electrolyte system**

I.A. Karpovich, A.P. Gorshkov, S.B. Levichev,  
S.V. Morozov, B.N. Zvonkov, D.O. Filatov

University of Nizhny Novgorod,  
603600 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** The photovoltaic effect in the semiconductor/electrolyte transition is a method for investigation of the energy spectrum in the heterostructures with self-assembled InAs/GaAs quantum dots. High sensitivity allowing to measure the photoelectric spectra of quantum dots with high barriers for emission both electrons and holes from quantum dots to matrix and with low surface density (as low as  $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) is obviously an important advantage of the method. Broadening of the optical transition lines and emission of the electrons and holes from the quantum dots to the GaAs matrix through the excited states occur at a high transverse electric field. The photovoltage sign change at high direct bias of the semiconductor/electrolyte barrier has been observed and explained by formation of a positive charge of the cladding layer/electrolyte interface and a negative charge in the quantum dot layer.