

Синхротронные исследования энергетического спектра электронов в наноструктурах на основе $A^{III}B^V$

© Э.П. Домашевская[¶], В.А. Терехов, В.М. Кашкаров, С.Ю. Турищев,
С.Л. Молодцов*, Д.В. Вялых⁺, Д.А. Винокуров[#], В.П. Улин[#], С.Г. Конников[#],
М.В. Шишков[#], И.Н. Арсентьев[#], И.С. Тарасов[#], Ж.И. Алфёров[#]

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия

* Institut für Oberflächen- und Mikrostrukturphysik, TU Dresden, Germany

+ Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Berlin, Germany

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 февраля 2003 г. Принята к печати 17 февраля 2003 г.)

С использованием синхротронного излучения впервые получены спектры ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения в области P - $L_{2,3}$ -краев зонного спектра, отражающие локальную плотность состояний в зоне проводимости в следующих объектах: наноструктурах с квантовыми точками InP, выращенных на подложках GaAs(100) методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений, и в пористых слоях InP, полученных анодным импульсным электрохимическим травлением монокристаллических пластин InP(100). Во всех наноструктурах обнаружены квантово-размерные эффекты в виде появления дополнительного уровня на расстоянии 3.3 эВ от дна зоны проводимости, а также изменение ширины запрещенной зоны исследуемых материалов при размерном квантовании электронного спектра. Высказаны предположения о зона-зонном происхождении спектров люминесценции в исследованных наноструктурах.

1. Введение

В последнее десятилетие квантово-размерные структуры $A^{III}B^V$ привлекают серьезное внимание исследователей из-за своих необычных свойств. Особенно перспективным оказалось образование самоорганизующихся низкоразмерных полупроводниковых слоев на монокристаллах $A^{III}B^V$ из-за возможности достижения размерного квантования электронных состояний в однородных и устойчивых (без дислокаций) кластерах. В отличие от наноразмерных гетероструктур, образованных при помощи комплекса фотолитографических процедур, самоорганизующиеся гетероструктуры, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии и МОС-гидридной (газофазной эпитаксии из металлорганических соединений), характеризуются высокой плотностью электронных состояний из-за размерного квантования, атомоподобной структурой энергетического спектра электронов и высокой эффективностью излучения из-за малой плотности дефектов [1].

С другой стороны, пористые квантово-размерные материалы $A^{III}B^V$ могут быть использованы как матрицы для получения наноразмерных структур типа квантовых нитей.

Однако до сегодняшнего дня о локальной парциальной плотности состояний в зонах проводимости этих материалов известно очень мало. По крайней мере мы не располагаем данными о рентгеновском поглощении в области краев зон $L_{2,3}$ даже в монокристаллах $A^{III}B^V$. Цель данной работы — показать перспективность синхротронных исследований в изучении локальной плотности состоя-

ний в наноструктурах $A^{III}B^V$. Основной задачей является исследование с использованием синхронного излучения энергетической структуры зоны проводимости пористых материалов типа $A^{III}B^V$ и наноструктур с квантовыми точками InP, скрытыми в матрице InGaP и выращенными на подложках GaAs.

Известно, что спектр квантового выхода электронов соответствует спектру ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (БТРСП или XANES — X-ray absorption near edge structure) [2] и отражает распределение локальной парциальной плотности состояний (LP DOS), соответствующей незанятым в зоне проводимости, с точностью до множителя вероятности, равного квадрату матричного элемента перехода электрона с остоного уровня на свободные состояния в зоне проводимости [3]:

$$\mu(E) \propto \nu^3 \sum_f |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu), \quad (1)$$

где

$$M_{fi} = \int \phi_f^* H' \phi_i dr$$

— матричный элемент вероятности перехода электрона с остоного уровня с волновой функцией ϕ_i и собственным значением E_i на состояния в зоне проводимости с волновой функцией ϕ_f , H' — оператор возмущения, $h\nu$ — энергия поглощаемого кванта синхротронного излучения (СИ).

Полученные спектры БТРСП сопоставлялись нами со спектрами, полученными методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры (УМРЭС или USXES — ultrasoft X-ray emission spectra) позволяют

[¶] E-mail: root@ftt.vsu.ru
Fax: (0732)789-363

определить LP DOS занятых состояний в валентной зоне исследуемого материала:

$$I(E) \propto v^3 \sum_j |M_{ij}|^2 \delta(E_i - E_j - \hbar\nu), \quad (2)$$

где

$$M_{ij} = \int \varphi_i^* H' \varphi_j dr$$

— матричный элемент вероятности перехода электрона из валентной зоны с волновой функцией φ_j и собственным значением E_j на вакансию внутреннего уровня с волновой функцией φ_i .

Сопоставление спектров БТСРП и УМРЭС в единой энергетической шкале относительно основного $2p$ -уровня для $L_{2,3}$ -спектров позволяет оценить значение ширины запрещенной зоны по распределению парциальных $(s + d)$ -состояний.

2. Методика эксперимента

Исследования ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения были проведены на Российско-Германском канале синхротрона BESSY II. Рентгенооптическая схема БТСРП-измерений включает 4 зеркала с золотым покрытием и 4 решетки, покрытые золотом, с 600-ми штрихами на миллиметр. Энергетическое разрешение составляет 0.03 эВ. Толщина информативного слоя исследуемых образцов, лимитируемая глубиной выхода электронов, не превышала ~ 20 нм.

Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры были получены на лабораторном рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 со сферическим зеркалом и сферической решеткой с 600-ми штрихами на миллиметр при возбуждении электронным пучком. Энергетическое разрешение спектрометра составляет 0.3 эВ в области P $L_{2,3}$ -спектра. Глубина анализа для электронного пучка (1–2 кэВ) ~ 10 –20 нм. Вакуум в рентгеновской трубке в процессе получения рентгеновского эмиссионного спектра достигал $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ Торр.

Образцы с квантовыми точками InP были выращены газофазной эпитаксией из металлоорганических соединений на установке Epiquip VP 50-RP при давлении в 100 мбар и микроволновом нагревании подложки. Самоорганизующиеся наноразмерные кластеры InP были выращены в матрице $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ на подложке GaAs(100) [4]. Схематическое изображение подобной структуры приведено на вставке к рис. 1. Полученные таким образом наноструктуры содержали нанокристаллические слои InP с эффективными толщинами, варьирующимися от 3 до 10 монослоев (ML), которые были закрыты слоем широкозонного $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ толщиной 20 нм.

Морфология наноструктур с квантовыми точками была изучена на электронном микроскопе с высоким разрешением Philips EM-420 при ускоряющем напряжении в 120 кВ.

Образцы пористого InP изготавливали при импульсном анодном электрохимическом травлении монокристаллической подложки n -InP(100) в электролитах, содержащих HF, HCl или HBr.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Наноструктуры $A^{III}B^V$ с квантовыми точками InP

P - $L_{2,3}$ -спектры БТСРП в области P структур $A^{III}B^V$ с квантовыми точками InP, выращенными на монокристаллических пластинах GaAs(100), и твердого раствора $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ представлены на рис. 1. Спектры БТСРП отображают локальную парциальную плотность электронных состояний в зоне проводимости. В данном случае это будут $(s + d)$ -состояния фосфора в соответствии с дипольными переходами $2p_{1/2,3/2} \rightarrow (s + d)$ -состояния зоны проводимости (E_c — дно зоны проводимости).

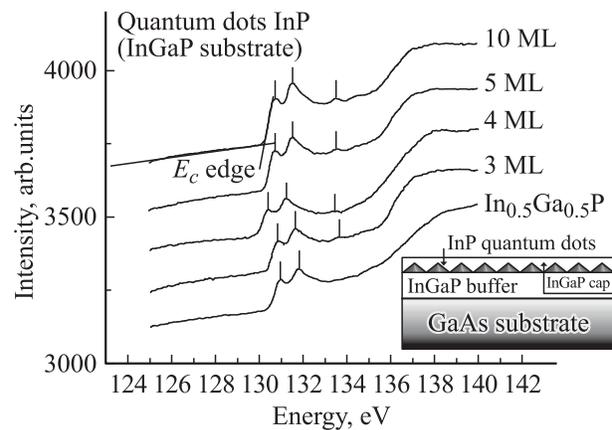


Рис. 1. P - $L_{2,3}$ -спектры БТСРП наноструктур с квантовыми точками InP с различным числом монослоев и спектр $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ (E_c — дно зоны проводимости). На вставке — схематическое изображение структуры, содержащей квантовые точки InP в матрице $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ на подложке GaAs(100).

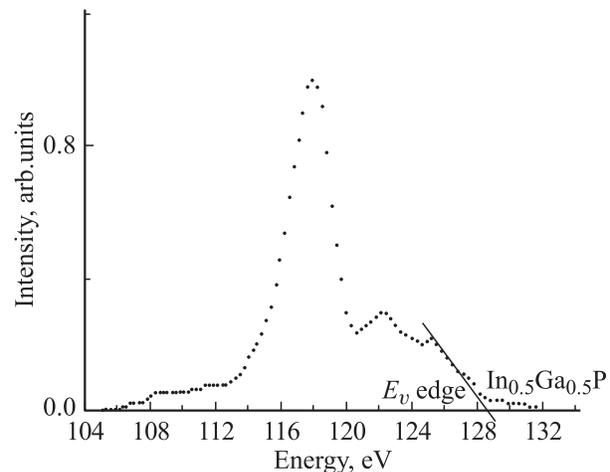


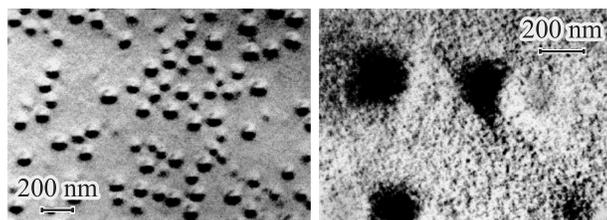
Рис. 2. P - $L_{2,3}$ -УМРЭС твердого раствора $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ (E_v — потолок валентной зоны).

Таблица 1. Энергетические положения основных особенностей спектров БТСРП и УМРЭС для наноструктур с квантовыми точками InP

Образец, число монослоев (МС)	Положение краев зон, эВ		Энергии спектральных особенностей, эВ		
	УМРЭС, E_v	БТСРП, E_c			
Квантовые точки InP, 3 МС	—	130.3	130.9	131.6	133.6
Квантовые точки InP, 4 МС	—	129.9	130.4	131.2	133.5
Квантовые точки InP, 5 МС	—	130.2	130.8	131.5	133.5
Квантовые точки InP, 10 МС	—	130.2	130.8	131.5	133.5
Твердый раствор $In_{0.5}Ga_{0.5}P$	128.5	130.4	130.9	131.8	—

УМРЭС $P-L_{2,3}$ твердого раствора $In_{0.5}Ga_{0.5}P$ (рис. 2) отображает локальную парциальную плотность занятых состояний в валентной зоне исследуемого материала (E_v — потолок валентной зоны).

Как было упомянуто выше, до настоящего времени отсутствуют данные о краях рентгеновского поглощения в области $L_{2,3}$ даже для монокристаллических соединений $A^{III}B^V$. Однако с использованием СИ нам удалось зарегистрировать $P-L_{2,3}$ -спектры БТСРП для наноструктур с квантовыми точками InP, так же как и спектр твердого раствора $In_{0.5}Ga_{0.5}P$, и показать, что они характеризуются четко выраженной тонкой структурой с двумя главными пиками при ~ 131 и ~ 132 эВ (табл. 1).

**Рис. 3.** ПЭМ изображения квантовых точек InP с эффективной толщиной в 3 монослоя при разном увеличении.

Все спектры, приведенные на рис. 1, очень схожи как по энергетическому положению их основных особенностей (табл. 1), так и по соотношению интенсивностей между двумя основными пиками. Главное различие между спектрами БТСРП наноструктур с квантовыми точками и твердого раствора $In_{0.5}Ga_{0.5}P$ заключается в проявлении слабо выраженного дополнительного пика при энергии 133.5 эВ (в случае квантовых точек). Несмотря на присутствие защитной пленки $In_{0.5}Ga_{0.5}P$, закрывающей квантовые точки InP, интенсивность этого дополнительного максимума растет с увеличением количества монослоев InP от 3 до 10. По-видимому, появление дополнительного пика при 133.5 эВ связано с напряжениями, возникающими на границе между квантовыми точками InP и матрицей, распространяющимися через весь защитный слой $In_{0.5}Ga_{0.5}P$.

На рис. 3 приведено изображение квантовых точек, полученных при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для наноструктур с 3 монослоями

InP, покрытыми защищающим слоем $In_{0.5}Ga_{0.5}P$ толщиной 40 нм. Средний размер квантовых точек составляет около 80 нм при средней плотности точек $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Данные ПЭМ (рис. 3) демонстрируют появление темных зон с диаметром, приближенным к эффективному сечению квантовых точек ~ 80 нм.

Сопоставление ширины запрещенной зоны ~ 1.9 эВ для твердого раствора $In_{0.5}Ga_{0.5}P$, определенной как разность между энергетическим положением потолка валентной зоны E_v и дна зоны проводимости E_c (табл. 1), с энергией пика фотолюминисценции (рис. 4, [4]), демонстрирует хорошее согласие данных используемых методов. Для наноструктур с квантовыми точками InP

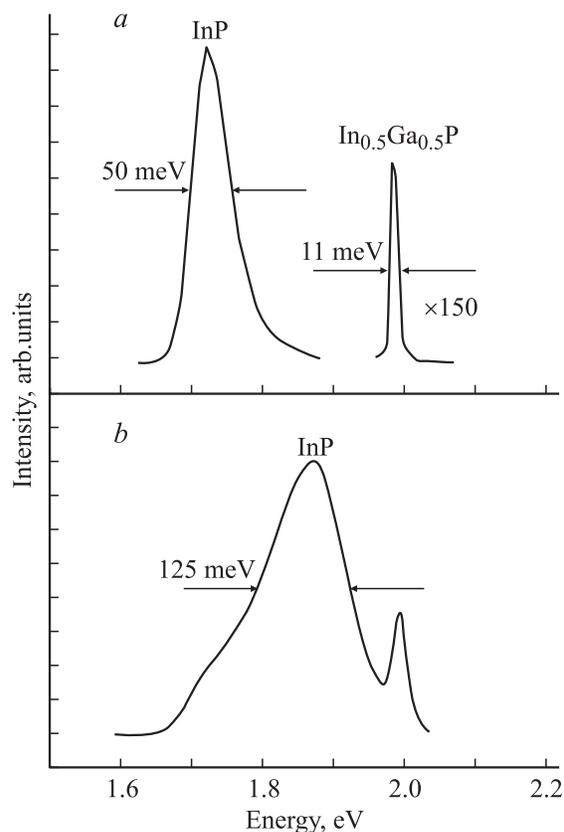
**Рис. 4.** Спектры фотолюминисценции ($T = 77$ К) наноструктур с квантовыми точками InP (3 монослоя). Мощность накачки 100 Вт/см^2 (a) и 5 кВт/см^2 (b) [4].

Таблица 2. Энергетические положения основных особенностей спектров БТСП и УМРЭС пористого InP

Образец (электролит)	Положение краев зон, эВ		Энергии спектральных особенностей, эВ			
	БТСП, E_c	УМРЭС, E_v				
Пористый InP (HCl)	128.5	130.3	130.7	131.5	133.5	134.6
Пористый InP (HF)	—	130.1	130.7	131.6	133.7	134.9
Пористый InP (HBr)	—	130.2	130.8	131.6	—	—

отмечено уменьшение энергетического положения дна зоны проводимости E_c в среднем на 0,2 эВ (табл. 1), что должно приводить к уменьшению запрещенной зоны в данных наноструктурах. Отсюда можно сделать заключение о зона-зонном происхождении пика люминесценции как в твердом растворе, так и в наноструктурах с квантовыми точками.

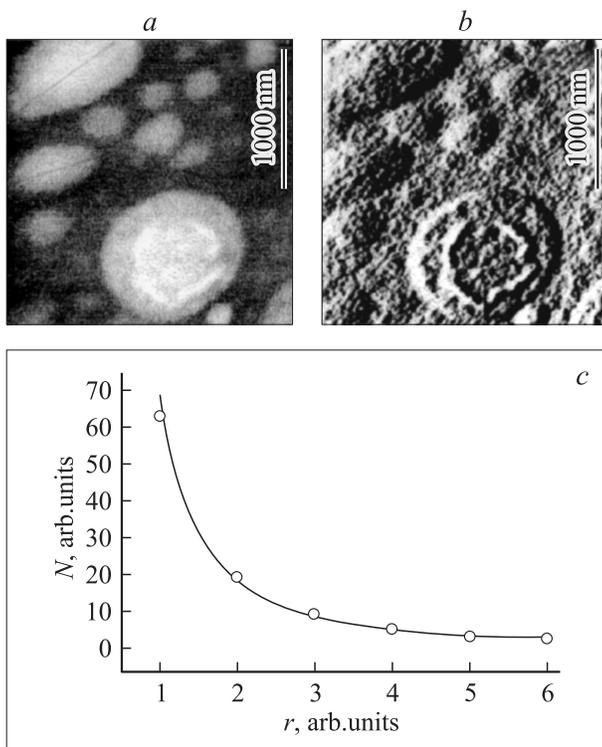


Рис. 5. Изображения пористого InP, полученные на атомно-силовом микроскопе: „состаренного“ (a) и свежего в травителе (b), а также закон распределения размеров пор (c).

3.2. Пористые фосфиды типа A^{III}B^V

На рис. 5 представлена морфология поверхности исследуемых образцов пористого InP (*por*-InP), полученная при помощи атомно-силовой микроскопии.

На рис. 6 представлены P - $L_{2,3}$ -спектры БТСП пористого InP (*por*-InP), выращенного на монокристаллических пластинах InP(100) с помощью анодного импульсного электрохимического травления в электролитах, содержащих HF, HCl или HBr.

УМРЭС пористого InP, протравленного в HCl, представлены на рис. 7 вместе со спектром монокристаллического InP (*c*-InP). Энергетические положения основных особенностей, а также краев зон проводимости E_c (БТСП) и валентных зон E_v (УМРЭС) исследованных образцов представлены в табл. 2.

Как показывает сравнение всех полученных данных (рис. 1, 6, табл. 1, 2), наблюдаемая тонкая структура

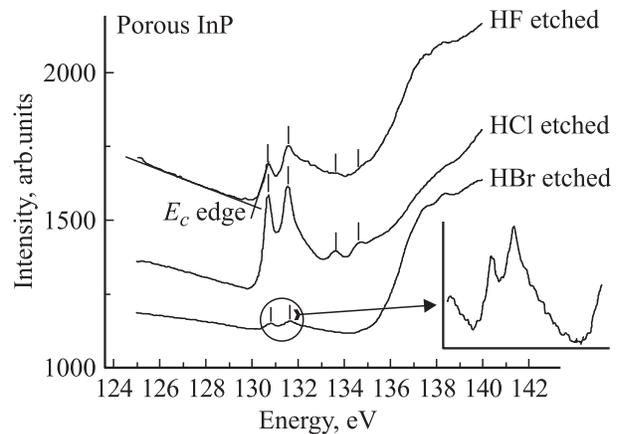


Рис. 6. P - $L_{2,3}$ -спектры БТСП пористого InP, полученного травлением подложки в различных электролитах (E_c — дно зоны проводимости).

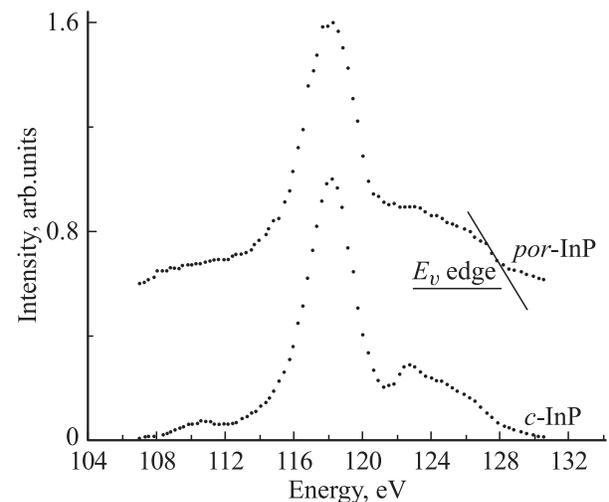


Рис. 7. P - $L_{2,3}$ -УМРЭС пористого InP, полученного травлением подложки в растворе HCl, и монокристаллического InP (E_v — потолок валентной зоны).

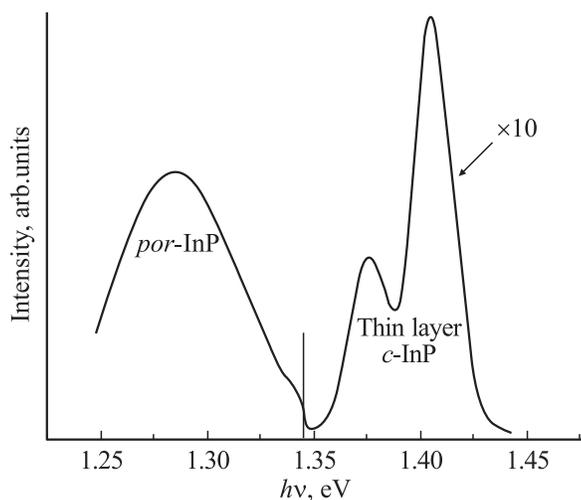


Рис. 8. Спектр фотолюминесценции ($T = 77$ К) тонкой пленки монокристаллического InP, выращенной на пористом InP.

спектров БТСРП *por*-InP по положению энергетических пиков фактически совпадает со спектрами БТСРП от наноструктур, содержащих квантовые точки InP. Однако пики спектров БТСРП *por*-InP, полученного травлением в HCl, проявляют явно квазимолекулярный характер (рис. 6), что мы связываем с образованием кластеров или квазимолекул InP, покрывающих поверхность пор. Тонкая структура этого образца по сравнению с образцами, полученными при травлении в средах, содержащих HF и HBr, наиболее выражена. Эти различия можно, по-видимому, связать с меньшими размерами кластеров InP, возникающих в продуктах взаимодействия с хлоридными растворами. Такой вывод коррелирует с данными сравнительного химического анализа пористых слоев, полученных во фторидных, хлоридных и бромидных электролитах [5]. Кроме того, известно, что ионы хлора отличаются наиболее высокой химической активностью при взаимодействии с кристаллическим InP [6].

Наши предыдущие исследования пористого InP методом УМРЭС [7] показывают (рис. 7), что основной пик $P-L_{2,3}$ -спектра, отображающий плотность $P3s$ -состояний, в *por*-InP на $\sim 25\%$ шире, чем в кристаллическом фосфиде индия. Это указывает на значительное разупорядочение связей In–P в поверхностном слое *por*-InP или на образование оборванных связей на поверхности квазимолекул. Именно в связи с этим происходит значительное подавление тонкой структуры в верхней части валентной зоны *por*-InP по сравнению с *c*-InP, в которой проявляется sp^3 -гибридизация соединений $A^{III}B^V$.

Кроме того, плотность локализованных состояний за потолком валентной зоны E_v заметно выше для пористого InP, чем для монокристаллического InP (рис. 7), что также характеризует частичное разупорядочение связей In–P в поверхностном слое *por*-InP. Однако при этом данные УМРЭС и БТСРП указывают на то, что в поверх-

ностных квазимолекулах фосфор сохраняет свои связи главным образом с индием и практически не связывается с кислородом [8].

В спектре фотолюминесценции на рис. 8 высокоэнергетический пик при $h\nu = 1.4$ эВ относится к пленке *c*-InP, покрывающей слой *por*-InP, тогда как левый пик при $h\nu = 1.27$ эВ относится непосредственно к пористому слою. Значительное уменьшение энергии левого пика в случае его зона-зонного происхождения может объясняться наличием высокой плотности локализованных состояний в запрещенной зоне, за потолком E_v (рис. 7, верхняя кривая), сокращающей ширину запрещенной зоны *por*-InP.

4. Заключение

Впервые на синхротроне BESSY II получены спектры ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (БТСРП) вблизи $P-L_{2,3}$ -края для наноструктур с квантовыми точками InP, для твердого раствора $In_{0.5}Ga_{0.5}P$ и пористого InP. Полученные данные БТСРП о локальной плотности состояний в зоне проводимости, совмещенные с данными ультрамягких рентгеновских эмиссионных спектров (УМРЭС) о локальной плотности состояний в валентной зоне, хорошо согласуются со спектрами фотолюминесценции, указывая на зона-зонное происхождение пиков интенсивности последних.

Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения всех исследованных образцов характеризуется двумя хорошо разделенными пиками, расположенными на расстоянии 0.7–0.9 эВ. Это может быть связано со спин-орбитальным расщеплением $P-L_{2,3}$ -уровня. Дополнительный пик при 133.5 эВ, обнаруженный на расстоянии ~ 3.3 эВ от дна зоны проводимости E_c , обусловлен квантово-размерными эффектами.

Спектры БТСРП пористого InP показывают наиболее узкие пики локальной плотности состояний квазимолекулярного характера, что связано с образованием квазимолекул InP в поверхностных слоях пористого InP.

Авторы благодарят за поддержку проведенной работы директора, администрацию и комитет по распределению времени работы на каналах синхротрона BESSY II и координаторов Российско-Германского канала синхротрона BESSY-II.

Список литературы

- [1] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Шукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Д. Бимберг. ФТП, **32** (4), 343 (1998). [Semiconductors, **32** (4), 343 (1998)].
- [2] Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия (Л., Изд-во ЛГУ, 1971).
- [3] А.С. Виноградов, Е.О. Филатова, Т.М. Зимкина. Письма ЖЭТФ, **15** (1), 84 (1989).

- [4] Д.А. Винокуров, В.А. Капитонов, О.В. Коваленков, Д.А. Лившиц, З.Н. Соколова, И.С. Тарасов, Ж.И. Алферов. ФТП, **33** (7), 788 (1997). [Semiconductors, **33** (7), 788 (1997)].
- [5] P. Schmuki, L. Santinacci, T. Djenzian, D.J. Lockwood. Phys. St. Sol. (a), **182**, 51 (2000).
- [6] A. Liu. Nanotechnology, **12**, L1 (2001).
- [7] Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, В.М. Кашкаров, И.Н. Арсентьев, Л.С. Вавилова, В.П. Улин. Тез. докл. 5-й Росс. конф. по физике полупроводников (Н. Новгород, 2001) т. 2, с. 383.
- [8] A.J. Nelson, T. van Buuren, C. Bostedt, N. Franco, P.K. Whitman, J.J. De Yoreo, P.A. Baisden, L.J. Terminello. <http://alspubs.1bl.gov/AbstractsManager/uploads/99062.pdf>

Редактор Т.А. Полянская

Synchrotron investigations of electron–energy spectra in $A^{III}B^V$ nanostructures

*E.P. Domashevskaya, V.A. Terekhov, V.M. Kashkarov,
S.Yu. Turishchev, S.L. Molodtsov*, D.V. Vyalikh⁺,
D.A. Vinokurov[#], V.P. Ulin[#], S.G. Konnikov[#],
M.V. Shishkov[#], I.N. Arsentyev[#], I.S. Tarasov[#],
Zh.I. Alferov[#]*

Voronezh State University,
1394693, Voronezh, Russia

* Institut für Oberflächen- und Mikrostrukturphysik,
TU Dresden, Germany

+ Institut für Experimentalphysik,
Freie Universität Berlin,
Berlin, Germany

Ioffe Physical and Technical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract With use of synchrotron radiation X-ray near-absorption edge spectra in the range of $P L_{2,3}$ -edges were obtained for the first time in the following objects: nanostructures with InP quantum dots grown on GaAs(100) substrates by metall organic chemical vapor deposit and in porous layers of InP obtained by pulse anodic electrochemical etching of single-crystalline InP(100) plates. All nanostructures demonstrate quantum-size effects as an appearance of an additional level at 3.3 eV from the bottom of conduction band as well as the band gap dependence in the investigated materials on these effects. Assumptions are made on the band-to-band origin of luminescence spectra in nanostructures studied.