

# Исследование фотоэлектрических свойств квантовых точек Ge в матрице ZnSe на GaAs

© И.Г. Неизвестный, С.П. Супрун<sup>†</sup>, В.Н. Шумский

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 1 июня 2004 г. Принята к печати 16 июня 2004 г.)

Исследованы вольт-амперные и спектральные характеристики фототока при  $T = 4.2$  и  $300$  К в ненапряженной структуре GaAs/ZnSe/KT-Ge/ZnSe/Al с туннельно-прозрачными слоями ZnSe и Ge-квантовыми точками. При комнатной температуре без освещения на вольт-амперных характеристиках наблюдались особенности типа „кулоновской лестницы“. На основе анализа экспериментальных данных построена энергетическая зонная диаграмма структуры. В транзисторной структуре GaAs/ZnSe/KT-Ge/ZnSe/ $p$ -Ge с каналом из  $p$ -Ge и с плавающим затвором из Ge-квантовых точек при освещении светом разного спектрального состава наблюдалось как увеличение, так и уменьшение полного тока канала. Указанные изменения тока канала связаны с захватом положительного и отрицательного заряда на квантовых точках при разных оптических переходах. Накопление заряда ведет к изменению состояния канала вблизи гетерограницы от обеднения до инверсии и либо уменьшает, либо увеличивает полный ток.

## 1. Введение

Интерес к исследованию спектров электронных состояний полупроводниковых квантовых точек (КТ) связан с их новыми свойствами, которые не наблюдаются в системах более высокой размерности [1], а также с перспективой использования этих свойств для разработки новых приборов на их основе. В настоящее время в связи с развитием нанотехнологии появились работы, в которых обсуждается возможность создания элементов памяти на основе одноэлектронных полевых транзисторов, в которых один бит информации соответствует электрону, захваченному на квантовую точку (КТ), расположенную между основным затвором и каналом. В работе [2] описан такой элемент памяти, работающий при комнатной температуре.

Известно, что массивы квантовых точек получают в гетеросистемах со значительным рассогласованием постоянной решетки двух материалов. В наших работах мы попытались найти условия трехмерного роста на начальной стадии эпитаксии для гетеросистемы с близкими значениями кристаллографических параметров. Например, рассогласование по постоянной решетки для таких полупроводников как GaAs, ZnSe, Ge менее 0.2%. Однако пара GaAs/Ge отличается сильным химическим взаимодействием компонентов. Нами было показано, что введение между GaAs и Ge промежуточного слоя ZnSe позволяет получить качественно другие условия на начальной стадии эпитаксии. В этом случае пластина GaAs является носителем, на котором выращивается сплошная эпитаксиальная пленка ZnSe, а на ней формируется массив Ge КТ. Ранее нами был исследован и описан механизм формирования массива КТ в системе Ge–ZnSe [3,4]. Отметим, что при значительной разнице в ширине запрещенной зоны ZnSe и Ge, около 2 эВ, упругие напряжения в системе отсутствуют.

Цель настоящей работы заключалась в изучении электронного строения Ge-КТ в матрице ZnSe в структурах, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

## 2. Изготовление и исследование структур GaAs/ZnSe/KT-Ge/ZnSe/Al с туннельно-прозрачными слоями ZnSe и квантовыми точками Ge

### 2.1. Изготовление

В качестве подложки-носителя использовались пластины GaAs с ориентацией (001)  $n$ -типа проводимости, легированные до уровня  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Структура представляла собой массив КТ между двумя слоями ZnSe толщиной  $\sim 10$  нм, выращенных на GaAs-подложке, последовательность изготовления образцов изложена в работе [5]. Диаметр окна в электронном резисте, в котором формировался контакт к слоям, был порядка  $\sim 150$  нм и контролировался атомно-силовым микроскопом.

### 2.2. Вольт-амперная характеристика

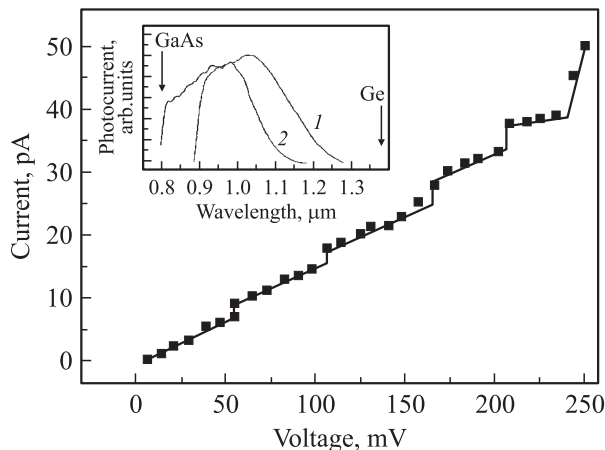
Вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур были получены с использованием автоматизированной системы измерения малых токов, управляемой компьютером. По программе на образец подавалось напряжение с заданным шагом, проводилось измерение тока через равные временные интервалы (в данном случае свыше 100 измерений) и фиксировалось среднее значение тока. Были измерены ВАХ при температуре 300 К, из-за малых токов и наличия больших паразитных сигналов измерить характеристики образцов в криостате не удалось. Однако измерения тестовых структур большой площади показали, что при изменении температуры от 300 до 4.2 К ток уменьшается всего в 30–40 раз, что говорит о преобладании туннельных процессов.

<sup>†</sup> E-mail: suprun@thermo.isp.nsc.ru

На ВАХ структуры при обратном смещении до 250 мВ имеются особенности в виде небольших ступенек, в пределах которых ток не остается постоянным, а увеличивается с ростом напряжения (рис. 1). Средний ток через структуру определяется не только туннелированием носителей заряда через КТ, но и током сквозь пленку ZnSe в промежутках между кластерами германия. Оценки показывают, что этот ток — ток, ограниченный объемным зарядом. В этом случае в слабых электрических полях ( $E \approx 10^5$  В/см) должна наблюдаться линейная зависимость тока от напряжения, что действительно наблюдается и наиболее ярко выражено при малых напряжениях. Главной особенностью ВАХ является то, что изменения тока типа кулоновской лестницы начинаются при напряжении порядка 50 мВ и не являются строго периодичными по напряжению. Нерегулярность в повторяемости ступенек кулоновской лестницы является характерным явлением для вертикальных КТ с небольшим числом электронов в них и обусловлена сильным взаимодействием между ними. Кроме того, она может быть связана с высокой температурой и несколько различающимися размерами КТ. Появление тока и наличие особенностей ВАХ при малых напряжениях, т.е. в случае, когда разность уровней Ферми в алюминии и арсениде галлия мала, указывает на то, что в состоянии равновесия, когда внешнее смещение отсутствует, по крайней мере первый квантовый уровень электрона в КТ находится ниже уровня Ферми металла.

### 2.3. Спектральные зависимости фотоэдс

Спектральные характеристики измерялись на переменном сигнале частоты  $\sim 10^2$  Гц при освещении со стороны подложки. Спектр фотоответа структуры при



**Рис. 1.** ВАХ структуры с контактом диаметром 150 нм при  $T = 300$  К. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимация ВАХ. На вставке показана спектральная зависимость фотосигнала без смещения при освещении со стороны GaAs: 1 —  $T = 300$  К; 2 —  $T = 4.2$  К. Стрелками указаны край запрещенной зоны GaAs и начало прямых переходов в объемном Ge при 4.2 К.

температурах  $T = 300$  и 4.2 К без внешнего смещения приведен на вставке рис. 1. Наличие фотоэдс говорит о том, что в структуре имеется встроенное электрическое поле, которое обусловлено контактной разностью потенциалов. В насыщении фотонапряжения холостого хода достигало 0.12 В.

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 соответствует 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.

Рассмотрим, в какой области структуры возникает фотоактивное поглощение, приводящее к возникновению фотоэдс. Фотоэдс может образовываться только при возбуждении 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 фотоэдс. 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  $(3-5) \cdot 10^5$  В/см. Так как слои ZnSe являются туннельно-прозрачными для электронов, при фотовозбуждении электронно-дырочной пары электрон 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 к КТ. В любом случае во внешней цепи протечет фототок, а в режиме холостого хода в структуре возникнет фотоэдс.

### 2.4. Энергетическая зонная диаграмма структуры

Экспериментальные данные: известные размеры КТ, ВАХ и спектральная зависимость фотоэдс вместе с имеющимися в литературе данными о величине разрыва зон для гетеропар, входящих в структуру, позволяют построить зонную диаграмму структуры GaAs/ZnSe/KT-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

наблюдается достаточно широкий диапазон значений разрыва зон между материалами, входящими в структуру, что связано с различием технологических условий получения: подготовки подложки, температуры роста, стехиометрии поверхности и плоскости ориентации подложки и ряда других факторов [6,7]. При существующем разбросе данных величина разрыва зон при расчете подбиралась 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.

Минимальную энергию излучения, при поглощении которой наблюдается фотоэдс, можно записать как

$$E_{\min} \approx E_{111hh} + E_{gGe} + (E_f - E_{cGe}),$$

где  $E_{111hh}$  — первый квантовый уровень тяжелых дырок,  $E_{gGe}$  — ширина запрещенной зоны германия и  $E_f - E_{cGe}$  — разница между уровнем Ферми и дном зоны проводимости германия, которая 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. Электроны переходят на свободный незанятый квантовый уровень, расположенный выше уровня Ферми. Это объясняет тот факт, что край поглощения оказывается сдвинут в коротковолновую область относительно ожидаемого, исходя из известных размеров КТ.

Собственная емкость КТ в виде диска с диаметром 12.5 нм составляет  $C = 8\epsilon_0\epsilon r = 3.8 \cdot 10^{-18}$  Ф, что дает характерную энергию около 40 мэВ. Данные, полученные методом СТМ, по размерам КТ, форме, распределению по высоте и диаметру в зависимости от средней толщины осажденного слоя германия [3,5] позволяют провести оценку энергетического спектра электронных и дырочных уровней в КТ. При расчете использовалось приближение кластера параллелепипедом размером  $3 \times 15 \times 15$  нм с учетом эффективной массы соответствующей подзоны дырок, без учета кулоновского взаимодействия при граничных условиях 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.

Исходя из приведенной зонной диаграммы рис. 2 в равновесном состоянии в КТ существуют уровни, расположенные ниже уровня Ферми, поэтому туннелирование электронов из алюминиевого контакта должно осуществляться при приложении потенциала, соответствующего собственной емкости КТ, т.е. при  $V = 40-50$  мВ.

При этом наличие небольшого потенциала в GaAs не должно существенно ограничивать туннелирование, так как концентрация электронов в GaAs велика ( $n = 10^{18}$  см $^{-3}$ ) и толщина области пространственного заряда вблизи гетерограницы GaAs–ZnSe не превышает несколько нанометров. При увеличении напряжения ток ограничивается только зарядкой КТ, так как разница в энергии между соседними электронными уровнями

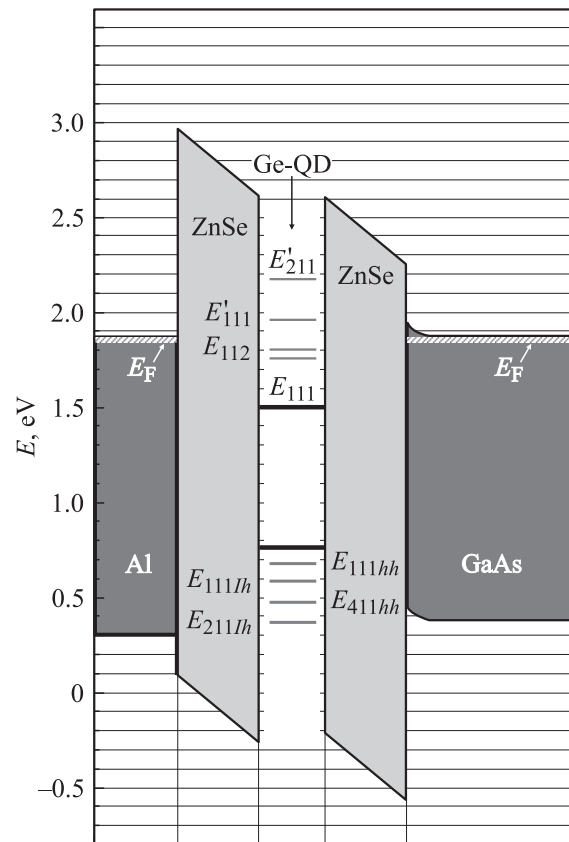
$$\Delta E = E_{1i+1j+1} - E_{1i+1j} = E_{1i+1j+1} - E_{1ij+1} < 2 \text{ мэВ},$$

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

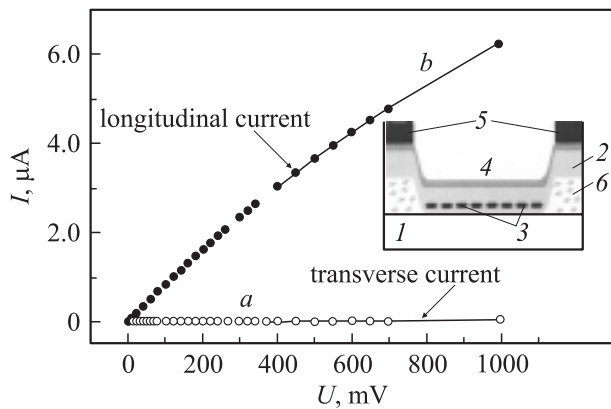
### 3. Транзисторная структура GaAs/ZnSe/KT-Ge/ZnSe/p-Ge

#### 3.1. Изготовление

Из рассмотрения зонной диаграммы (рис. 2) ясно, что в структуре с одним туннельно-непрозрачным слоем при освещении в слое с КТ может происходить накопление заряда при туннелировании электрона в арсенид галлия. Если использовать слой с КТ в качестве плавающего затвора в структуре полевого транзистора, где роль



**Рис. 2.** Зонная диаграмма структуры GaAs/ZnSe/Ge-KT/ZnSe/Al в равновесии. Показаны энергетические уровни для подзоны тяжелых (нижний индекс  $hh$ ) и легких ( $hl$ ) дырок и электронов для  $L$ - и  $\Gamma$ -долин (со штрихом).



**Рис. 3.** ВАХ: *a* — поперечный, *b* — продольный ток через структуру,  $T = 300$  К. Поперечное сечение структуры GaAs/ZnSe/KT-Ge/ZnSe/p-Ge на вставке: 1 — GaAs, 2 — ZnSe, 3 — KT-Ge; 4 — канал p-Ge; 5 — Al-контакт, 6 — SiO<sub>2</sub>.

канала выполняет эпитаксиальный слой тонкого германия, то появляется возможность изучения процесса накопления заряда в структуре с Ge-KT. В этом случае накопление даже очень малого заряда должно приводить к измеряемому изменению тока в канале.

Последовательность операций при изготовлении структуры изложена в работе [8]. Слой ZnSe ( $\sim 15$  нм)–KT-Ge–ZnSe (150 нм)–p-Ge (40 нм) были получены в едином процессе (см. вставку на рис. 3).

Измерения тока германиевого канала проводились при  $T = 300$  и  $77$  К. Поперечный ток через структуру был много меньше продольного тока канала, так что не мог вносить какую-либо ошибку в измерения, а ток в канале имел тенденцию к насыщению для обеих температур (рис. 3). При освещении структуры со стороны канала белым светом наблюдалось уменьшение полного тока.

### 3.2. Характеристики тока канала при освещении

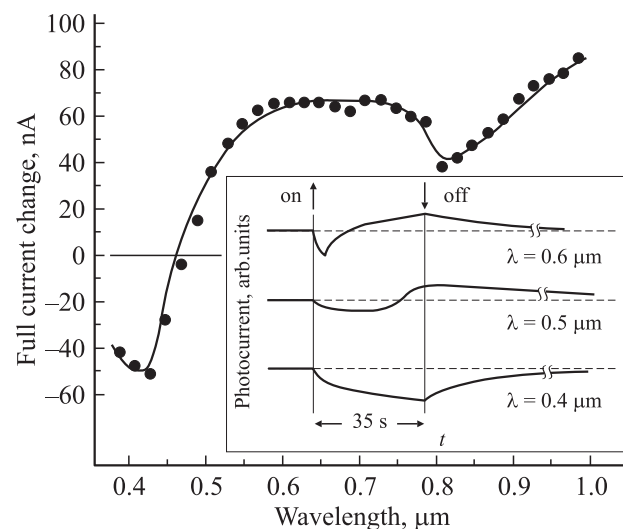
Для подробного исследования поведения структуры при освещении были измерены спектральные зависимости тока канала на постоянном сигнале. Измерения проводились при напряжении исток–сток 20–150 мВ без подачи напряжения на затвор. Спектральная зависимость изменения полного тока в германиевом канале при тянущем напряжении 50 мВ приведена на рис. 4. Освещение светом с длиной волны меньше чем 0.5 мкм, приводит к уменьшению тока, а при больших длинах волн ток увеличивается.

Релаксационные кривые изменения тока в канале при освещении, измеренные при комнатной температуре для длин волн 0.6, 0.5 и 0.4 мкм, показаны на вставке рис. 4. В момент включения света во всех трех случаях наблюдается уменьшение тока канала. Затем через некоторый промежуток времени для  $\lambda = 0.6$  и 0.5 мкм изменение тока становится положительным с выходом на насы-

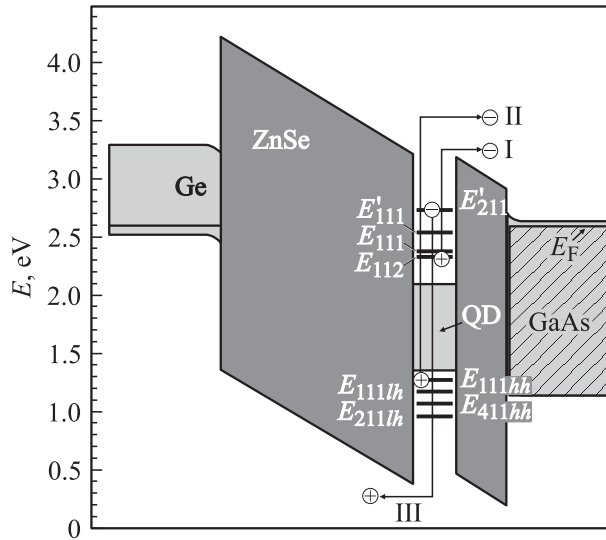
щение. В то же время при 0.4 мкм изменение тока канала отрицательное с выходом на насыщение. Причем изменение тока канала всегда оставалось отрицательным при изменении интенсивности излучения аргонового лазера ( $\lambda = 0.46$  мкм) от 3 до 100 мВт, т.е. изменение полного тока канала определяется энергией возбуждающего излучения, а не его интенсивностью.

Возможный механизм уменьшения тока канала при освещении и долговременную релаксацию тока после выключения освещения можно проанализировать, рассмотрев зонную диаграмму транзисторной структуры рис. 5. В результате расчета при отсутствии внешнего напряжения и без освещения было получено, что часть встроенного потенциала, приложенного к германию, плотность заряда на KT и плотность электронов на заряженных KT составляют соответственно:  $V_{\text{Ge}} = 0.033$  В,  $\sigma_{\text{KT}} = -6.1 \cdot 10^{-8}$  Кл·см<sup>-2</sup>,  $N_{e\text{KT}} = 3.8 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>.

Поскольку поперечные токи утечки через структуру малы, изменение тока канала может происходить только за счет пространственной локализации электронов и дырок. Рассмотрим возможные оптические переходы в структуре (рис. 5) начиная с малых энергий фотона. Из зонной диаграммы видно, что переходы I типа с уровней зоны проводимости, находящихся ниже уровня Ферми, в область квазинепрерывного спектра выше края зоны проводимости ZnSe могут происходить при  $h\nu \geq 1$  эВ, и, действительно, в эксперименте появление фототока наблюдается при  $h\nu \cong 1.25$  эВ. Для переходов с первого уровня в валентной зоне в область квазинепрерывного спектра (переход II на рис. 5) минимальная энергия кванта должна быть равна примерно 2.0–2.1 эВ. Наконец, для переходов электронов из области квазинепрерывного спектра валентной зоны на пустые электронные уровни KT выше уровня Ферми (переход III на рис. 5) требуется минимальная энергия более 2.3 эВ.



**Рис. 4.** Спектральная зависимость изменения полного тока канала. На вставке — зависимость тока канала при включении и выключении освещения для разных длин волн,  $T = 300$  К.



**Рис. 5.** Зонная диаграмма структуры GaAs/ZnSe/KT-Ge/ZnSe/p-Ge в равновесии. Стрелками показаны возможные оптические переходы с последующим уходом электрона (дырки) и локализацией второго носителя заряда. Показаны только надбарьерные переходы, хотя может осуществляться и туннелирование в GaAs.

При переходе I электрон во встроенном электрическом поле уходит в арсенид галлия, а дырка локализуется на КТ. Такая же ситуация наблюдается для перехода II. В то же время при переходах III в КТ локализуется электрон, а дырка уходит в германий (либо захватывается на ловушки в ZnSe). Зарядка КТ дырками (переходы I и II на рис. 5) должна привести к увеличению поперечного поля и подтоку электронов к гетерогранице Ge–ZnSe и обеднению по дыркам. По мере роста положительного заряда на КТ обеднение переходит в инверсию, что влечет за собой увеличение полной проводимости и тока канала. Динамика изменения проводимости канала от времени накопления заряда хорошо объясняет релаксационные кривые изменения тока в канале при включении излучения с длиной волны 0.6 и 0.5 мкм. Начиная с энергии фотона 2.3 эВ, могут наблюдаться по крайней мере переходы двух типов — II и III, т.е. возможна зарядка КТ и дырками, и электронами. В этом случае в стационарном состоянии ток канала будет определяться установившимся равновесием между процессами генерации и рекомбинации носителей заряда обоих знаков и процессом их разделения. Кроме того, при переходах III типа выброс дырок в канал и уменьшение поперечного поля в канале препятствует достижению состояния инверсии. Поэтому при реализации такого типа возбуждения в эксперименте при  $\lambda < 0.5$  мкм наблюдается обеднение канала, что приводит к отрицательному изменению тока в отличие от  $\lambda > 0.5$  мкм, когда реализуются переходы только I и II типа с накоплением положительного заряда на КТ.

Релаксационные кривые позволяют оценить характерные времена достижения стационарного состояния, в данном случае когда генерация уравновешивается рекомбинацией электронно-дырочных пар, а потоки носителей из слоя Ge-КТ в обе стороны, туда и обратно, равны. Эти времена при  $T = 300$  К составляют десятки секунд, а при понижении температуры до 77 К увеличиваются до нескольких часов.

Оценка заряда, который надо накопить в КТ для достижения точки инверсии (равенства концентрации неосновных носителей заряда — электронов — концентрации дырок) в квазинейтральном объеме германиевого канала, показывает, что  $\sigma_{КТ} = (4.2–4.7) \cdot 10^{-7}$  Кл·см<sup>-2</sup>, что соответствует плотности дырок на заряженных КТ —  $N_{рКТ} = (2.6–2.9) \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Временные изменения фототока при длине волны падающего света 0.5 и 0.6 мкм связаны с постепенным накоплением дырок в КТ и должны зависеть от интенсивности освещения. В то же время стационарное состояние, характеризующееся уменьшением фототока при возбуждении светом с длиной волны 0.4 мкм, связано с появлением еще одного типа перехода и определяется соотношением сечений ионизации для переходов II и III.

#### 4. Заключение

Проведенное изучение ВАХ и фотоэлектрических характеристик структур  $n^+$ GaAs/ZnSe/KT-Ge/ZnSe/Al и  $n^+$ GaAs/ZnSe/KT-Ge/ZnSe/p-Ge показало возможность наблюдения одноэлектронных процессов в туннельно-тонких слоях ZnSe, содержащих Ge квантовые точки. Показано, что в транзисторной структуре  $n^+$ GaAs/ZnSe/KT-Ge/ZnSe/p-Ge при освещении светом разного спектрального состава изменяется процесс накопления заряда на КТ, что приводит к различному изменению полного тока канала. На основе экспериментальных данных построены зонные диаграммы структур и проведено последовательное рассмотрение особенностей как ВАХ, так и спектральных характеристик.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-02-17800), проектов „Поверхностно-атомные структуры“ и „Низкоразмерные квантовые структуры“.

#### Список литературы

- [1] F.A. Reberedo, Alex Zunger. Phys. Rev. B, **62**, R2275 (2000).
- [2] Lingjie Guo, Effendi Leobundung, Stephen Y. Chou. Science, **275**, 649 (1997).
- [3] И.Г. Неизвестный, С.П. Супрун, А.Б. Талочкин, В.Н. Шумский, А.В. Ефанов. ФТП, **35** (9), 1135 (2001).
- [4] I.G. Neizvestny, S.P. Suprun, V.N. Shumsky, A.B. Talochkin, E.V. Fedosenko, T.M. Burbaev, V.A. Kurbatov. Nanotechnology, **12**, 437 (2001).
- [5] И.Ю. Бородин, И.А. Литвинова, И.Г. Неизвестный, А.В. Прозоров, С.П. Супрун, А.Б. Талочкин, В.Н. Шерстякова, В.Н. Шумский. Письма ЖЭТФ, **78** (3), 184 (2003).

- [6] H. Kroemer. Surf. Sci., **132**, 543 (1983).
- [7] G. Bratina, R. Nicolini, L. Sorba, L. Vansetti, Guido Mula, X. Yu, A. Franciosi. J. Cryst. Growth, **127**, 387 (1993).
- [8] И.А. Литвинова, И.Г. Неизвестный, А.В. Прозоров, С.П. Супрун, В.Н. Шерстякова, В.Н. Шумский. Письма ЖЭТФ, **78** (12), 1289 (2003).

*Редактор Л.В. Беляков*

## **Investigation of the photoelectrical properties quantum dots Ge in matrix ZnSe on GaAs substrate**

*I.G. Neizvestny, S.P. Suprun, V.N. Shumsky*

Institute of Semiconductor Physics  
of Siberian branch of Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** Current-voltage characteristics and photocurrent spectral functions in a stress-free with tunneling thin ZnSe layers and Ge quantum dots GaAs/ZnSe/Ge-QD/ZnSe/Al structure were investigated at  $T = 4.2$  and 300 K. It has been shown that the  $I-V$  characteristics in the dark at room temperature have observable features of the Coulomb stair. A band diagram of the structure has been derived from the analysis of the experimental data. In a transistor structure GaAs/ZnSe/QD-Ge/ZnSe/ $p$ -Ge with the  $p$ -Ge channel and Ge quantum dots floating gate were observed both increase and decrease of the full channel current at different spectral regions of irradiation. These changes of the channel current were related to the positive and negative charge captures in the quantum dots for different optical transitions. The charge accumulation results in changes of the Ge-channel state near the heterointerface from the depletion to the inversion thus either decreasing or increasing the channel current.