

03

Полевая инжекция электронов низких энергий в гетероструктуру ZnSe/CdSe/ZnSe с использованием сверхвысоковакуумного туннельного микроскопа

© С.А. Масалов, К.В. Калинина, В.П. Евтихийев, С.В. Иванов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergeym@mail.com

(Поступила в Редакцию 25 октября 2011 г.)

Рассматривается процесс полевой эмиссионной инжекции низкоэнергетических электронов ($E_e \approx 10$ eV) в гетероструктуру ZnSe/CdSe/ZnSe. Зонд сверхвысоковакуумного туннельного микроскопа используется как полевой эмиттер. Показано, что энергии инжектированных электронов достаточно для ударной ионизации в ZnSe. Ударная ионизация создает высокую концентрацию неравновесных носителей в приповерхностном слое ZnSe. Проведено моделирование транспорта неравновесных носителей в исследуемой гетероструктуре. Учитываются электрическое поле приповерхностного объемного заряда и поверхностная рекомбинация. Расчет показал высокую эффективность заполнения неравновесными носителями активной области CdSe.

Работа выполнена при поддержке Научно-технической программы союзного государства „Перспективные полупроводниковые гетероструктуры и приборы на их основе“ (Промень), проекта „POLALAS“ и государственного контракта Министерства образования и науки РФ № 14.740.11.0270.

В лазерах с электронно-пучковой накачкой полупроводниковый кристалл преобразует энергию ускоренного электронного пучка в лазерное излучение с длиной волны, соответствующей ширине запрещенной зоны используемого полупроводника. Накачка пучком быстрых электронов — универсальный способ получения лазерной генерации в полупроводниковых материалах с любой шириной запрещенной зоны E_g и любым исходным электрическим сопротивлением. Такие лазеры позволяют генерировать импульсы света мощностью в несколько десятков мегаватт в широком спектральном диапазоне: от среднего ИК- до ближнего УФ-диапазона.

Основное преимущество лазеров с электронно-лучевой накачкой состоит в отсутствии необходимости легировать используемые полупроводниковые материалы. Снятие требований к легированию p -типа оказывается особенно существенным для широкозонных полупроводниковых структур, создаваемых на основе элементов групп II–VI и III–V. Энергия электронов, используемых для электронно-лучевой накачки, относительно высока: 5–100 keV [1,2]. Необходимость использования таких энергий связана с низкой эффективностью проникновения электронного пучка в твердое тело. При изменении энергии электронов от 10 до 200 keV эффективная глубина их проникновения изменяется от 1 до 60 μm [3]. Активная область лазера с поперечной электронно-лучевой накачкой обычно располагается на расстоянии нескольких микрометров от поверхности. В результате многочисленных экспериментальных исследований процесса ударной ионизации [4,5] было показано, что средняя энергия $\langle E \rangle$, необходимая для образования одной пары носителей под действием первичного электрона, определяется только шириной запрещенной зоны полу-

проводника $\langle E \rangle \approx 3E_g$. Поэтому используемые для лучевой накачки электроны с энергией в несколько десятков и сотен keV обладают заведомо избыточной энергией. Использование электронов высоких энергий создает проблемы, связанные с термализацией носителей до равновесных температур. Это приводит к неравномерному разогреву кристаллической решетки, возникновению локальных механических напряжений и перегреву квазиравновесной электронно-дырочной плазмы (возникающему при парных кулоновских соударениях) в активной области лазера [3]. Уменьшение избыточной энергии электронного пучка снимает проблемы, связанные с последующей термализацией, и, как следствие, ведет к снижению пороговой плотности тока. В последнее время наблюдается устойчивая тенденция к снижению энергии электронов пучка накачки. Использование миниатюрного полевого источника электронов в работе [6] позволило изготовить компактные лазеры, работающие при энергиях пучка 7–10 keV в ближнем ИК-диапазоне при температурах 90–300 K.

В настоящей работе проведена оценка эффективности использования для электронно-лучевой накачки низковольтной полевой электронной эмиссии. В качестве источника электронов используется металлический зонд сверхвысоковакуумного зондового микроскопа LS SPM фирмы OMICRON. Зонд сверхвысоковакуумного туннельного микроскопа (СТМ) сближается с исследуемой гетероструктурой до расстояния в несколько нанометров. При отрицательном напряжении смещения в несколько вольт, приложенном к металлическому зонду, под действием электрического поля с поверхности металла возникает полевая электронная эмиссия. Электроны с уровня Ферми металла туннелируют через

потенциальный барьер на границе металл–вакуум, приобретают энергию, определяемую падением напряжения на вакуумном зазоре eU_v , и инжектируются в приповерхностный слой исследуемой гетероструктуры.

В настоящей работе исследовалась лазерная наногетероструктура, представляющая собой плоскость квантовых точек CdSe, помещенных в ZnSe-матрицу (ZnSe/CdSe/ZnSe). Активная область CdSe располагалась вблизи поверхности (на расстоянии 5 nm).

Исследуемая нелегированная гетероструктура была выращена методом молекулярно-пучковой эпитаксии псевдоморфно на подложке GaAs (001). Гетероструктура содержит нижний ограничивающий слой ZnSSe толщиной 100 nm, согласованный по параметру решетки с подложкой, и слой ZnSe толщиной 15 nm, в который на расстоянии 5 nm от поверхности помещена активная область. Активная область представляет собой слой CdSe номинальной толщиной примерно 2 монослоя (ML), который преобразуется в массив самоформирующихся наностроек (квантовых точек) при осаждении на поверхность ZnSe вследствие упругой релаксации напряжений, вызванных 7% несоответствием параметров решетки ZnSe и CdSe. Особенности выращивания активной области на основе квантовых точек CdSe методом молекулярно-пучковой эпитаксии подробно описаны в [7].

В качестве инжектора электронов использовался W-зонд. Геометрический радиус закругления используемого зонда по данным оптических измерений составлял не менее $R \sim 10 \mu\text{m}$. СТМ-зонд такого размера был специально выбран для проведения исследований в режиме полевой электронной эмиссии. При таком радиусе зонда и нанометровом зазоре между электродами электрическое поле в зазоре однородно и определяется напряжением смещения U и расстоянием между электродами z . Максимальное напряжение смещения (разность потенциалов, приложенных между зондом и подложкой из GaAs) составляло 10 V. Электрический контакт подложки GaAs с металлическим подложкодержателем осуществлялся через тонкий слой Ga–In-эвтектики. Инжекция электронов из металлического зонда в полупроводниковую гетероструктуру проводилась в сверхвысоком вакууме ($P \sim 10^{-8}$ Pa) при температуре 300 K.

Расстояние (зазор) между поверхностью зонда и поверхностью исследуемой гетероструктуры определялось экспериментально по методике, описанной в [8]. Величина зазора при исходных параметрах локального контакта $I_0 = 0.4 \text{ nA}$ и $U_0 = 10 \text{ V}$ составила $z = 11 \text{ nm}$. Величину электрического поля в зазоре можно оценить как электрическое поле плоского конденсатора $F = U/z$. Это справедливо, поскольку радиус зонда $R \gg z$. В этом случае величина электрического поля в зазоре $F \sim 10^7 \text{ V/cm}$. При столь высокой величине электрического поля в зазоре между электродами электроны туннелируют из металлического зонда согласно теории Фаулера–Нордгейма [9]. Эта теория определяет

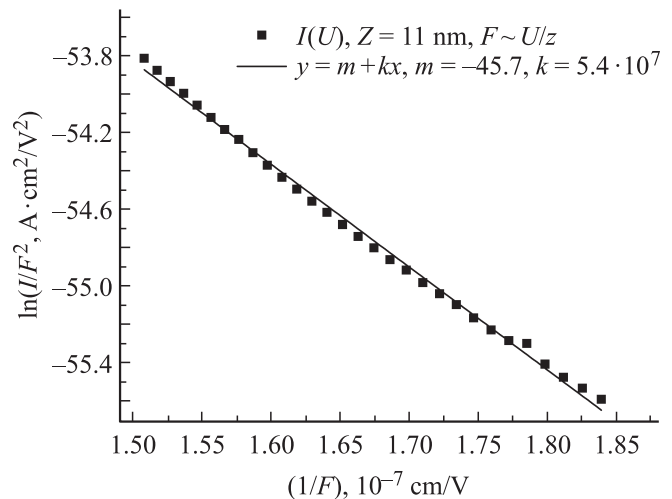


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика, измеренная в локальном вакуумном контакте W-ZnSe/CdSe/ZnSe. Представление в координатах Фаулера–Нордгейма.

следующее соотношение между плотностью тока полевой электронной эмиссии из металла J и изменением внешнего электрического поля F

$$J(F) = \frac{I(F)}{S} \approx a \frac{F^2}{\phi} \exp\left(\frac{-b\phi^{3/2}}{F}\right). \quad (1)$$

Здесь $I(F)$ — полевой эмиссионный ток [A], S — площадь области полевой электронной эмиссии [cm^2], ϕ — высота потенциального барьера (работа выхода) [eV], $a = 1.537 \cdot 10^{-6}$ и $b = 6.83 \cdot 10^7$ — размерные постоянные.

Проводилось измерение вольт-амперных характеристик $I(U)$ при снижении величины напряжения смещения от 10 V до нуля. На рис. 1 приведена характеристика $I(U)$, построенная в обобщенных координатах Фаулера–Нордгейма $\{1/F, \ln(I(F)/F^2)\}$. Исходя из аппроксимации зависимости прямой $y = m + kx$ и выражения (1) определялись коэффициенты (m , k) и находились основные характеристики потенциального барьера, возникающего в локальном контакте между электродами. Для приведенных выше исходных параметров локального контакта получаем $\phi \approx 1 \text{ eV}$, $S \sim 8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ (диаметр области эмиссии $D \approx 1 \text{ nm}$) и $J \approx 5 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$. Полученная малая величина площади полевой эмиссии объясняется тем, что она определяется не геометрическими размерами зонда, а локальной областью его поверхности, обладающей наименьшей высотой потенциального барьера (работой выхода) [8].

На рис. 2 представлена энергетическая диаграмма процесса полевой инжекции электронов из металлического электрода в собственный полупроводник. Из диаграммы видно, что падение напряжения на вакуумном зазоре U_v зависит от напряжения смещения U , ширины запрещенной зоны E_g и изгиба зон w_0 на поверхности

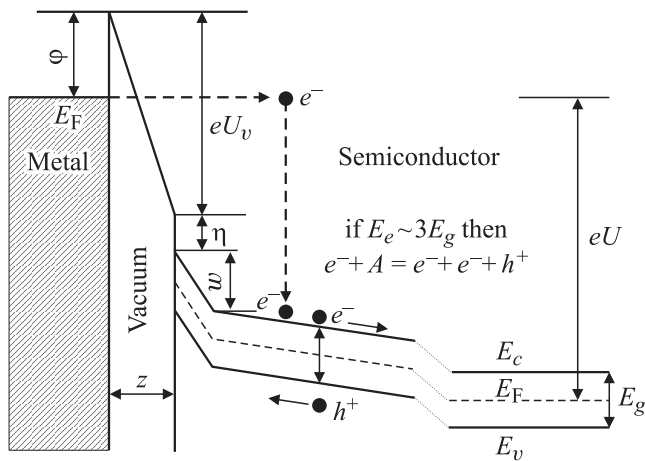


Рис. 2. Энергетическая диаграмма контакта металл–вакуум–полупроводник. ϕ — величина работы выхода металла, η — электронное сродство полупроводника, E_c — зона проводимости, E_v — валентная зона, E_F — уровень Ферми, z — ширина вакуумного зазора, U — напряжение смещения между электродами, U_v — падение напряжения на вакуумном зазоре, w — изгиб зон.

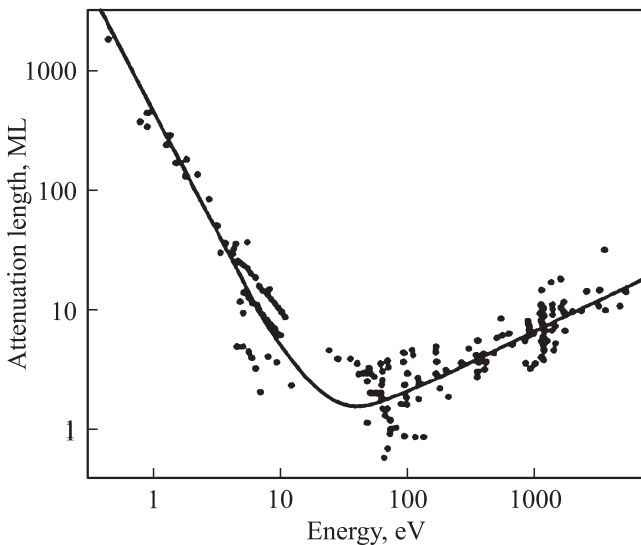


Рис. 3. Зависимость средней величины пробега электрона до неупругого взаимодействия с атомом кристаллической решетки от энергии электрона. Данные работы [12].

полупроводника:

$$eU_v = eU - \frac{E_g}{2} - w_0.$$

Ширина запрещенной зоны в ZnSe при $T = 300$ K, $E_g = 2.67$ eV, величина изгиба зон определялась согласно [10] и для ZnSe с остаточной проводимостью электронов 10^{16} cm^{-3} составляла $w_0 = 1.1$ eV. Таким образом, при напряжении смещения $U = 10$ V падение напряжения на вакуумном зазоре локального контакта $U_v = 7.6$ V.

Когда энергия инжектируемых электронов достигает пороговой величины ударной ионизации $E_e \sim 3E_g$, в полупроводнике начинается процесс образования неравновесных носителей (электронов и дырок). Минимальная необходимая энергия инжектируемых электронов для ударной ионизации в ZnSe должна составить $E_e \sim 8$ eV.

Следует отметить, что энергия электрона, проникающего в полупроводник, набирается в два этапа. На первом этапе электрон приобретает энергию, ускоряясь в электрическом поле межэлектродного зазора ($eU_v = 7.6$ eV). На втором этапе электрон набирает энергию $w(z)$ в электрическом поле приповерхностного объемного заряда. В случае сильной инверсии, когда поверхностная концентрация неосновных носителей больше, чем концентрация основных носителей в квазинейтральном объеме [11], вблизи поверхности полупроводника образуется логарифмическая потенциальная яма. Для нее характерно быстрое падение потенциала $w(z)$ вблизи поверхности и относительно медленное убывание при больших величинах z

$$w(z) = -\frac{kT}{e} \ln \left(\frac{z}{\sqrt{2}L_D} + \exp \left(-\frac{e}{kT} w_0 \right) \right).$$

Здесь L_D — дебаевская длина экранирования, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана. Расчет показал, что для ZnSe с $n_c = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ и $n_h = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ на расстоянии одного нанометра от поверхности полупроводника $\Delta w(z) \sim 1$ eV (пройдя это расстояние, электрон приобретает практически всю энергию, связанную с электрическим полем объемного заряда $w_0 = 1.1$ eV), поэтому можно полагать, что энергия инжектированных электронов (на расстоянии 2 nm от поверхности) при напряжении смещения $U = 10$ V составляет $E \approx U_v + w(z) = 8.6$ eV. Следовательно, энергия инжектируемых электронов при напряжении смещения 10 V достаточна для ударной ионизации ZnSe.

Чтобы определить функцию генерации неравновесных носителей, возникающих в результате ударной ионизации, необходимо знать величину плотности ионизационных потерь dE/dx , ее приближенно можно заменить отношением E_e/L , где L — средняя глубина проникновения электрона (среднее расстояние, проходимое электроном в среде до неупругого взаимодействия с атомом кристаллической решетки). Средняя глубина проникновения для электронов низких энергий определялась из работы [12]. Согласно экспериментальным данным, представленным в этой работе (рис. 3), при энергии электронов $E_e \sim 10$ eV глубина проникновения $L \sim 8$ ML, т.е. для ZnSe $L \sim 2$ nm. Функцию генерации неравновесных носителей при ударной ионизации определим согласно [3]. Это количество носителей, генерируемых в единице объема в единицу времени,

$$G = \frac{j}{3E_g} \left(\frac{E_e}{L} \right).$$

Здесь e — заряд электрона. Время жизни неравновесных носителей в ZnSe $t \approx 10^{-9}$ s [13], поэтому можно

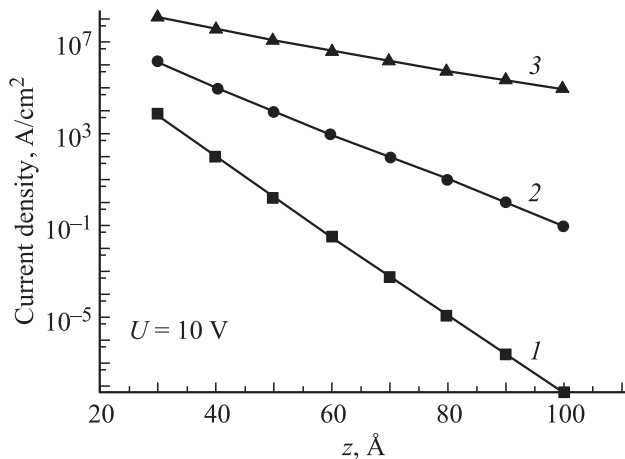


Рис. 4. Расчетная зависимость плотности полевого эмиссионного тока от величины вакуумного зазора z при значениях работы выхода металлического эмиттера. 3 (1), 2 (2), 1 eV (3).

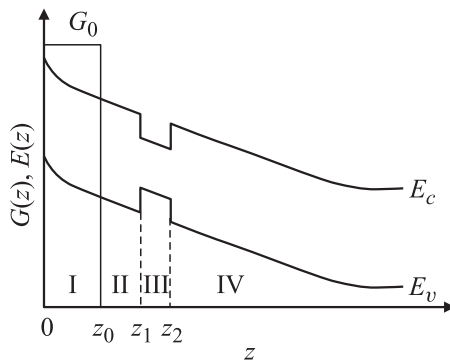


Рис. 5. Энергетическая диаграмма гетероструктуры ZnSe/CdSe/ZnSe. G_0 — функция генерации неравновесных носителей. Область I — генерация неравновесных носителей, области I, II — слой ZnSe толщиной 5 nm, область III — квантовые точки CdSe (2 ML), область IV — слой ZnSe.

определить их объемную концентрацию как

$$n = Gt \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}.$$

Генерация неравновесных носителей пропорциональна плотности тока инжектируемых электронов. На рис. 4 представлены результаты расчета $J(z)$, проведенного согласно выражению (1); рассматривалась модель полевой электронной эмиссии, возникающей между двумя плоскими электродами, расположенными на расстоянии z ($F = U/z$). Зависимость $J(z)$ построена при напряжении смещения $U = 10 \text{ V}$ для нескольких величин работы выхода металлического эмиттера. Видно, что можно в широком диапазоне управлять величиной плотности эмиссионного тока (и соответственно концентрацией неравновесных носителей) при незначительном изменении вакуумного межэлектродного зазора.

В заключение рассмотрим эффективность заполнения неравновесными носителями активной области гетероструктуры ZnSe/CdSe/ZnSe. Активная область CdSe

расположена на расстоянии 5 nm от поверхности гетероструктуры. Используем модель планарного, полубесконечного в направлении, перпендикулярном оси z , (рис. 5) вакуумного контакта металл-полупроводник. Напряжение смещения в планарном контакте $U = 10 \text{ V}$. Полагаем, что зазор между плоскими электродами $z = 11 \text{ nm}$, работа выхода эмиттера $\phi \sim 1 \text{ eV}$ и соответственно плотность эмиссионного тока в планарном контакте $J = 5 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$. На неравновесные носители, образовавшиеся в результате ударной ионизации, действует электрическое поле приповерхностного объемного заряда. В результате возникает дрейф дырок в направлении поверхности полупроводника, а электронов — в противоположном направлении (рис. 5). При наличии градиента концентрации неравновесных носителей возникают соответствующие им диффузионные потоки. Полный поток есть векторная сумма дрейфовой и диффузионной составляющих. Механизм переноса биполярен и в основном определяется малоподвижными дырками. Поскольку геометрические поперечные размеры вакуумного контакта существенно превышают глубину проникновения электронов низких энергий в ZnSe и глубину расположения активной области CdSe, это дает возможность использовать в расчетах переноса неравновесных носителей одномерные уравнения. Учитывая процессы рождения и рекомбинации неравновесных носителей и используя уравнение непрерывности, для стационарного одномерного случая можно записать

$$D_B \frac{\partial^2}{\partial z^2} n(z) - \mu_B \frac{\partial}{\partial z} [n(z)F(z)] - R(z) + G(z) = 0, \quad (2)$$

где $n(z)$ — распределение концентрации неравновесных носителей (дырок), $D_B \approx D_h$ — амбиполярный коэффициент диффузии, который определяется диффузией дырок, $\mu_B \approx \mu_h$ — амбиполярный коэффициент подвижности, который определяется подвижностью дырок, $F(z)$ — распределение электрического поля приповерхностного объемного заряда $R(z) = n(z)/\tau_{sp}$ — скорость спонтанной рекомбинации, $G(z)$ — скорость генерации неравновесных носителей.

Уравнение (2) должно быть дополнено граничными условиями на поверхности ZnSe ($z = 0$) и при $z \rightarrow \infty$, а также условиями непрерывности в тех точках, где функции имеют особенности. Учет поверхностной рекомбинации определяется условием непрерывности потоков при $z = 0$

$$D \frac{\partial n}{\partial z} (0) = sn(0),$$

где s — скорость поверхностной рекомбинации. Условия непрерывности в особых точках сводятся к условию непрерывности квазиуровня Ферми и суммарного потока частиц. Полагается, что в точках разрыва запрещенной зоны (если высота потенциального барьера превышает среднюю энергию движения частиц в CdSe) с высокой степенью точности выполняется соотношение

$$n(z_1 - 0) = n(z_2 + 0) = 0.$$

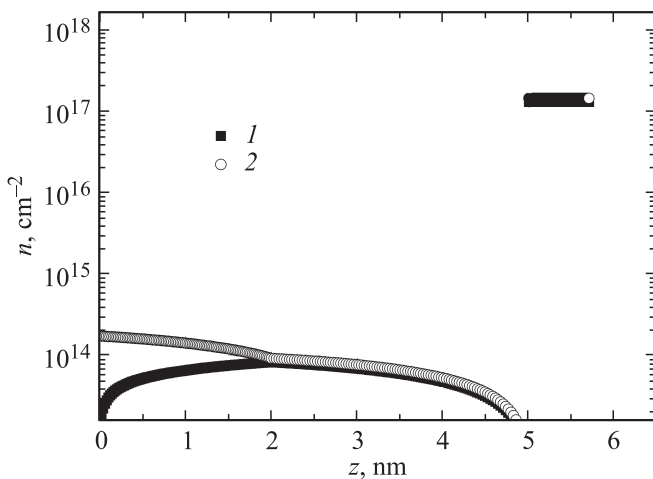


Рис. 6. Расчет функции распределения концентрации неравновесных носителей в планарной гетероструктуре ZnSe/CdSe/ZnSe. 1 — скорость поверхностной рекомбинации бесконечна, 2 — скорость поверхностной рекомбинации равна нулю. Плотность тока накачки $J = 5 \cdot 10^4$ A/cm², величина внешнего электрического поля $F \approx 10^7$ V/cm, энергия эмитируемых электронов $E_e = 10$ eV.

Конкретный вид распределения $G(z)$ не оказывает существенного влияния на решение уравнения (2), поэтому можно использовать следующую аппроксимацию для функции $G(z)$:

$$G(z) = \begin{cases} G_0 & \text{при } 0 \leq z \leq L_e, \\ 0 & \text{при } z > L_e, \end{cases}$$

где $G_0 = \frac{jE_e}{e3E_gL_e}$.

Результат численного решения полученного уравнения распределения концентрации неравновесных носителей (дырок) представлен на рис. 6. Поскольку максимальное расстояние в рассматриваемой задаче (от поверхности ZnSe до активной области CdSe) составляет 5 nm, результат расчета целесообразно представить в виде распределения двумерной концентрации. Из рисунка видно, что концентрация неравновесных носителей в активной области CdSe на несколько порядков выше, чем во внешнем слое ZnSe, что свидетельствует о высокой эффективности накачки. Отметим, что эффективность накачки должна быть несколько ниже. В данном расчете не учитывались процессы без излучательной рекомбинации, кулоновское взаимодействие неравновесных носителей с заряженной активной областью и уменьшение величины времени спонтанной рекомбинации (возникающее при высоких концентрациях). Учет поверхностной безызлучательной рекомбинации, даже в случае когда скорость поверхностной рекомбинации стремится к бесконечности, приводит к несущественному снижению распределения и сказывается лишь вблизи поверхности.

В результате показано следующее.

1. В вакуумном контакте металл—широкозонный полупроводник при нанометровых зазорах и низкой величине работы выхода металлического электрода возможна низковольтная полевая электронная эмиссия с высокой плотностью эмиссионного тока.

2. Величины напряжения смещения 10 V достаточно для возникновения полевой ударной ионизации в широкозонном полупроводнике ZnSe. Низкая величина напряжения смещения минимизирует при этом процессы, связанные с термализацией неравновесных носителей.

3. Низковольтная полевая электронная эмиссия способна создать высокую концентрацию неравновесных носителей в приповерхностном слое (2 nm) ZnSe $n \sim 10^{14}$ cm⁻².

4. Процессы переноса неравновесных носителей в приповерхностном слое ZnSe способны обеспечить эффективное заполнение неравновесными носителями активной области исследуемой гетероструктуры — CdSe.

Список литературы

- [1] М.М. Зверев, Н.А. Гамов, Е.В. Жданова, Д.В. Перегудов, В.Б. Студенов, С.В. Иванов, И.В. Седова, С.В. Сорокин, С.В. Гронин, П.С. Копьев. Письма в ЖТФ **33**, 24, 1 (2007).
- [2] N.G. Basov, E.M. Dianov, V.I. Kozlovsky, A.B. Krysa, A.S. Nasibov, Y.M. Popov, A.M. Prokhorov, P.A. Trubenko, E.A. Shcherbakov. Laser Phys. **6**, 608 (1996).
- [3] О.В. Богданкевич. Квантовая электрон. **21**, 1113 (1994).
- [4] К. МакКау. Phys. Rev. **84**, 829 (1951).
- [5] В.С. Вавилов. УФН **75**, 263 (1961).
- [6] E. Molva, R. Accomo, G. Labrunie, J. Cibert, C. Bodin, L.S. Dang, G. Feuillet. Appl. Phys. Lett. **62**, 796 (1993).
- [7] S.V. Ivanov, A.A. Toropov, T.V. Shubina, S.V. Sorokin, A.V. Lebedev, I.V. Sedova, P.S. Kop'ev, G.R. Pozina, J.P. Bergman, V. Monemar. J. Appl. Phys. **83**, 3168 (1998).
- [8] С.А. Масалов, В.П. Евтихийев, М.Г. Растегаева, С.В. Иванов. Письма в ЖТФ, **35**, 11, 44 (2009).
- [9] А. Модинос. Авто-, термо- и вторично-электронная эмиссионная спектроскопия. Наука, М. (1990). 320 с.
- [10] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Мир, М. (1984). Т. 1. С. 383.
- [11] В.А. Гуртов. Твердотельная электроника. М. (2005). 392 с.
- [12] M.P. Seah, W.A. Dench. Surf. Int. Anal. **1**, 2 (1997).
- [13] H. Wang, K.S. Wong, B.A. Foreman, Z.Y. Yang, G.K.L. Wong. J. Appl. Phys. **83**, 4773 (1998).