

07:08

Фотоэлектрические свойства массива аксиальных нитевидных нанокристаллов GaAs/AlGaAs

© Р.В. Григорьев¹, И.В. Штром^{1,3,4}, Н.Р. Григорьева¹,
Б.В. Новиков¹, И.П. Сошников^{2-4,6}, Ю.Б. Самсоненко²⁻⁴,
А.И. Хребтов³, А.Д. Буравлев¹⁻⁴, Г.Э. Цырлин¹⁻⁵

¹ Институт физики им. В.А. Фока, Санкт-Петербургский государственный университет

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

³ Санкт-Петербургский Академический университет РАН

⁴ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

⁵ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

⁶ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина)

E-mail: igorstrom@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 ноября 2014 г.

Представлены исследования фотоэлектрических свойств массива GaAs/Al_xGa_{1-x}As ($x \approx 0.3$) аксиальных нитевидных нанокристаллов *n*-типа, выращенных с помощью метода молекулярно-пучковой эпитаксии на *p*-типа кремниевой подложке. Выявлена возможность эффективного разделения зарядов в широком спектральном диапазоне (от 450 до 1100 nm), что актуально для создания активного элемента в фотоприемных устройствах и солнечных батареях.

В последние 10–15 лет были развиты технологические подходы, позволяющие воспроизводимо выращивать гетероструктурированные аксиальные нитевидные нанокристаллы (ННК) соединений A₃B₅. Массивы гетероструктурированных полупроводниковых ННК обладают рядом уникальных физических свойств, в частности имеют место слабое отражение и высокое поглощение света видимого и ближнего ИК-диапазона, высокая подвижность носителей заряда и возможность создания структур эффективного разделения зарядов [2]. Указанное является основой для развития перспективных устройств, например одноэлектронных диодов и транзисторов, электронных детекторов, фотоприемников, излучающих оптоэлектронных устройств и солнечных

элементов [2–8]. Создание таких структур (устройств) требует систематических исследований оптоэлектронных свойств ННК. Обычно для исследования оптических и электронных свойств ННК используется метод спектроскопии фотолюминесценции [9]. В то же время значительный интерес вызывают исследования фотопроводимости (ФП) ННК [10]. Однако работ по изучению ФП ННК на данный момент практически нет. Представленная работа имеет своей целью изучить процессы генерации, разделения и переноса заряда в специфических условиях гетеронаноструктуры.

Исследованный в работе массив GaAs/Al_xGa_{1-x}As ($x \approx 0.3$) аксиальных ННК *n*-типа был выращен методом пар–жидкость–кристалл на кремниевой подложке *p*-типа с ориентацией $\langle 111 \rangle$. Структуры для исследований выращивались методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) по методике автокаталитического роста ННК (Ga-активированный рост), разработанной ранее в [11,12]. В качестве подложек использовались полированные пластины кремния КДБ10, легированные бором (удельное сопротивление $10 \Omega \cdot \text{cm}$). Плотность ННК составляла 10^9 cm^{-2} . Структура аксиальных ННК формируется из GaAs и далее покрывается слоем Al_{0,3}Ga_{0,7}As. Диаметр сердцевин GaAs изменяется в диапазоне от 20 до 30 nm, а толщина оболочки Al_{0,3}Ga_{0,7}As изменяется от 30 до 40 nm. Постростовый этап формирования структуры включал нанесение полимера и металлизацию контактов. Методом растровой электронной спектроскопии (РЭМ) исследовались ННК после нанесения полимера ПММА 950 (рис. 1, *a*). РЭМ-изображение структуры после нанесения контактов Al/Au к кремнию (тыльная сторона) и Ge/Au к ННК AlGaAs соответственно приведено на рис.1, *b*.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) структуры при $T = 77$ и 300 К представлены на врезке к рис. 2, *b*. Получены спектры фотоздс и фотопроводимости при $T = 77$ К. При регистрации спектров фотопроводимости гетеропереход был включен в запертом направлении (напряжение, приложенное в запертом направлении, составляло -1 V). Для фотовозбуждения использовалась галогенная лампа, монохроматор МДР-2 с обратной линейной дисперсией 20 \AA/mm . Свет падал на торец образца. При освещении образца применялись заградительные маски, позволявшие генерировать носители заряда в определенной части образца. Применялись три способа освещения структуры (рис. 3, *a*). При первом способе торец был освещен полностью. При втором экран был установлен так, чтобы носители генерировались преимущественно

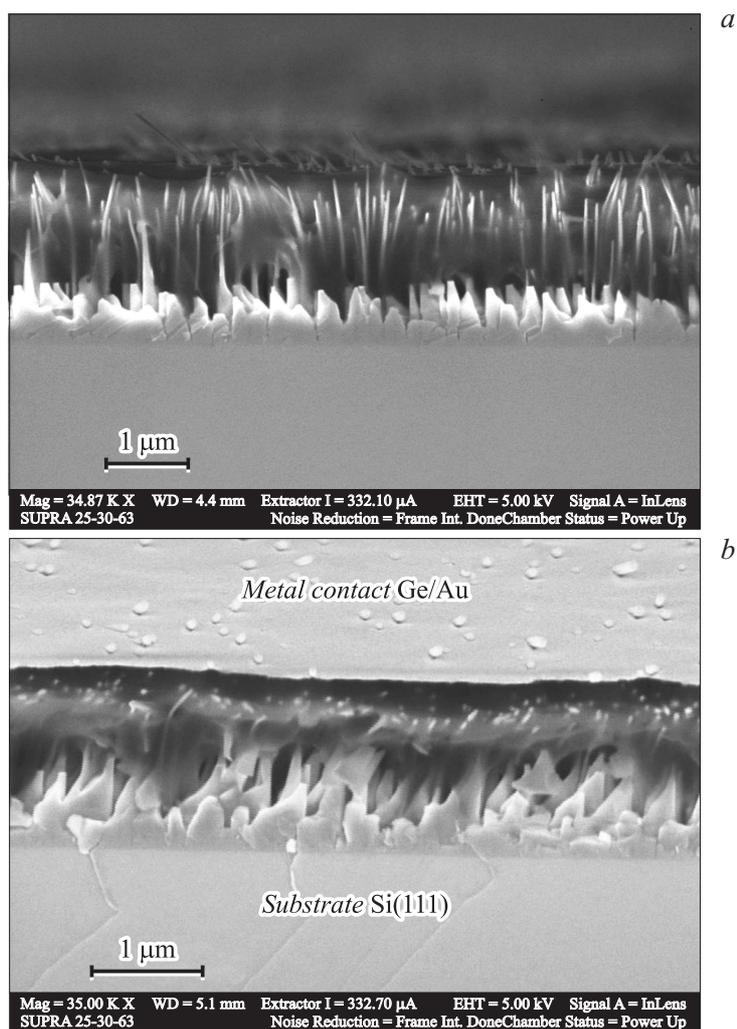


Рис. 1. РЭМ-изображение массива автокаталитических ННК GaAs/AlGaAs, выращенных на Si(111): *a* — после нанесения изолирующего слоя ПММА; *b* — после нанесения металлических контактов.

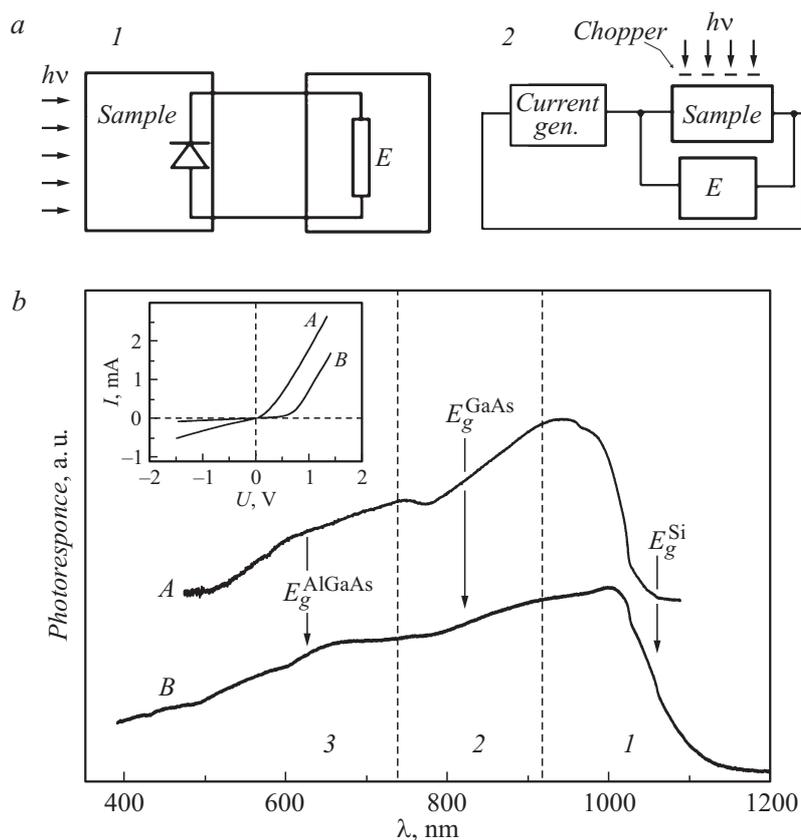


Рис. 2. *a* — схемы регистрации: 1 — фотоэдс; 2 — фотопроводимость. *Sample* — ансамбль аксиальных ННК GaAs/Al_xGa_{1-x}As на кремниевой подложке; *E* — электромметр; *Current gen.* — генератор тока; *Chopper* — прерыватель светового потока для исследования нестационарной фотопроводимости. *b* — фотоэлектрические спектры аксиальных ННК GaAs/Al_xGa_{1-x}As на кремниевой подложке ($T = 77$ К): *a* — фотоэдс; *b* — фотопроводимость. На врезке ВАХ аксиальных ННК GaAs/Al_xGa_{1-x}As на кремниевой подложке: *a* — $T = 300$ К; *b* — $T = 77$ К.

в массиве ННК. При третьем способе преимущественно освещалась подложка образца. Сигнал фотоотклика, обусловленного фотоэдс гете-

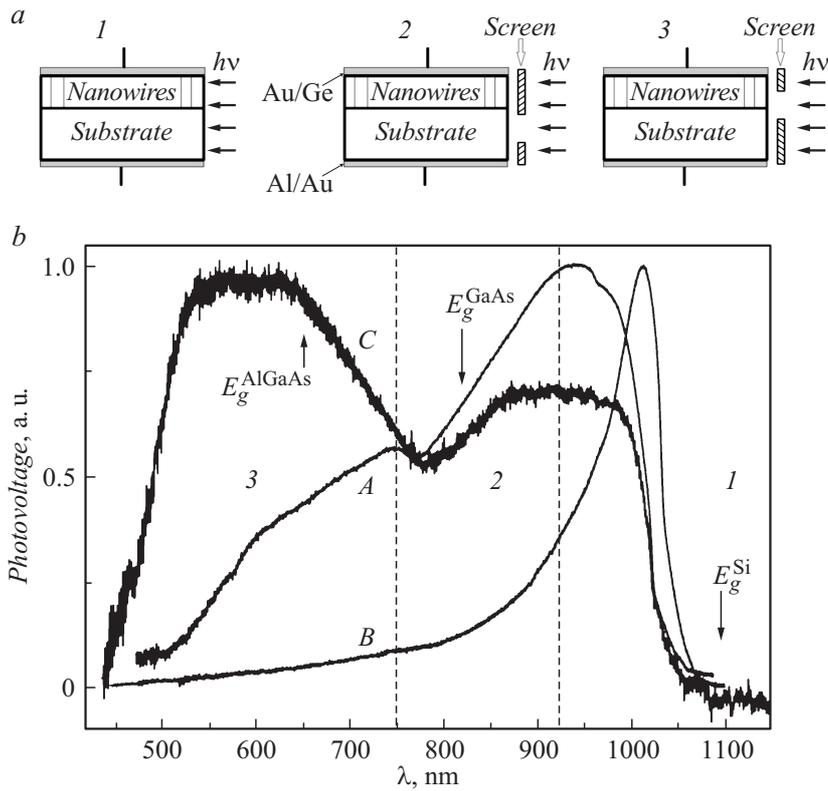


Рис. 3. *a* — схема освещения образца: *1* — образец освещается целиком; *2* — преимущественно освещается подложка, на ННК GaAs/AlGaAs надвинут затвор; *3* — преимущественно освещаются ННК GaAs/AlGaAs, на подложку надвинут затвор. *b* — спектры фотоэдс аксиальных ННК GaAs/Al_xGa_{1-x}As на кремниевой подложке: *a* — структура полностью освещена; *b* — освещена только подложка; *c* — освещены преимущественно ННК. Стрелками указаны положения краев фундаментального поглощения для Si, GaAs и Al_xGa_{1-x}As ($x \approx 0.3$).

роперехода, регистрировался по схеме, приведенной на рис. 2, *a*. Измеренное предварительно сопротивление образца (*Sample*) составляло $5 \cdot 10^6 \Omega$, входной ток электрометра (*E*) — 10^{-10} А при напряжении

на его входе 1 V. При измерении величина фотоэдс достигала 0.3 V, а погрешность за счет падения напряжения на образце составляла не более 0.01% от измеряемой величины.

На ВАХ структуры можно выделить прямое и запиорное направления (рис. 2, *b*). В прямом направлении наблюдается экспоненциальное возрастание тока, и в этом случае ВАХ структуры повторяют ВАХ стандартного диода. В запиорном направлении ток значительно меньше, чем в прямом, при этом, однако, поведение ВАХ отличается от поведения ВАХ диода, ток не достигает насыщения, наблюдается некоторый рост тока с увеличением напряжения. Наличие хорошо сформированного гетероперехода в области контакта ансамбль ННК-подложка указывает существование в исследуемой структуре фотовольтаического эффекта на барьере GaAs–Si.

На рис. 2, *b* приведены нормированные спектры фотопроводимости и фотоэдс. Как можно видеть, изучаемая структура имеет широкую полосу фоточувствительности от 1100 до 450 nm. Оба спектра имеют сложную структуру. В соответствии с зонной схемой компонентов структуры ННК в спектрах можно выделить три спектральных интервала: 1 — от 1100 до 920 nm (Si), 2 — от 920 до 750 nm (GaAs) — в соответствии с данными по люминесценции об аналогичном ансамбле [2], 3 — от 750 до 450 nm ($Al_xGa_{1-x}As$). Положение краев фундаментального поглощения в случае объемного материала для Si, GaAs и $Al_xGa_{1-x}As$ отмечено стрелками. Общие особенности спектров коррелируют с [13]. Спектры фотопроводимости и фотоэдс состоят из широких полос. Спектральное положение основного максимума в спектре фотоэдс сдвинуто относительно положения краев фундаментального поглощения материалов структуры. Это обстоятельство указывает, в первую очередь, на большую роль глубоких центров в формировании спектров фотопроводимости и фотоэдс. Согласно [2,4] при росте ННК возможно образование в них двойников и дефектов упаковки, обусловленное спонтанным изменением кристаллической фазы (HEX-CUB) вдоль оси роста. В GaAs могут присутствовать собственные дефекты типа V_{Ga} , V_{As} , Ga_i , As_i , Ga_{As} и As_{Ga} [15,16]. Кремний может встраиваться в решетку арсенида галлия, образуя в GaAs донорные центры. Донорные центры (преимущественно на границах интерфейса) могут создавать и атомы золота. Дефекты могут образовывать комплексы, наиболее значимый из которых EL2 [16,17]. Этот дефект представляет собой комплекс дефекта замещения As_{Ga} с акцепторной примесью, которые

создают глубокий донорный уровень. Наиболее вероятной акцепторной примесью в данной структуре является углерод, что связано с особенностями роста ННК. В кремниевой подложке могут также присутствовать в виде примесей атомы Au, Ge и As. Особо следует отметить, что энергия связи дефектов зависит от их расположения в ННК. Энергии связи дефектов в изучаемой структуре лежат в широкой области от 0.006 до 0.75 eV. В результате формируется широкий набор мелких и глубоких центров (энергетических уровней), обусловленных наличием дефектов, связанных с технологиями роста ННК и методами обработки контактных поверхностей исследуемых массивов ННК. Это приводит к значительному уширению полос в спектрах фотоотклика и их сложной структуре. Ввиду того что в процессах возбуждения, разделения и переноса заряда принимают участие разнообразные кристаллические дефекты, спектральные области вкладов каждой из частей исследуемых массивов ННК могут перекрываться. Вклад в фотоотклик каждой из частей структуры может быть выявлен с помощью изменения условий освещения. Схемы освещения структуры представлены на рис. 3, *a*. На рис. 3, *b* приведены спектры фотоэдс, полученные при трех разных способах освещения структуры. На спектре образца, освещенного полностью, основной максимум находится в спектральном интервале 2, в спектральных интервалах 1 и 3 наблюдаются особенности в виде широких ступеней (спектр *A* на рис. 3, *b*). Если освещена только подложка, то спектр имеет максимум в спектральном интервале 1, а в спектральных интервалах 2 и 3 расположен „хвост“ спектральной зависимости (спектр *B* на рис. 3, *b*). Наблюдалось также общее падение сигнала фотоэдс. Если освещались преимущественно ННК то, общий сигнал фотоэдс значительно уменьшался, а также имел место коротковолновый сдвиг спектра *C* относительно спектров *A* и *B*. При этом в спектральных регионах 2 и 3 обнаруживались две широкие полосы, а полоса, расположенная в спектральном интервале 3, оказалась более интенсивной. Существенное уменьшение сигнала фотоэдс при затенении подложки говорит о том, что роль Si в генерации носителей заряда значительна, а область пространственного заряда имеет большую протяженность. С другой стороны, при затенении ННК спектральный диапазон полосы fotocувствительности резко уменьшается.

Кроме того, в работе исследовались характеристики нестационарной фотопроводимости. С помощью прерывателя светового потока (*Chopper*), формируемого монохроматором (рис. 3, *a*), в течение 1 ms

возбуждение образца прекращалось. Далее с интервалом 1 ms регистрировалась величина релаксации фотопроводимости. В спектрах было выделено 11 узких спектральных интервалов (ширина интервала 1 nm). Было установлено, что для исследуемой структуры характерно большое разнообразие времен релаксации фотопроводимости. Анализ всего массива кривых релаксации фотопроводимости показал, что наблюдаемые времена релаксации укладываются в три диапазона характерных времен: первый диапазон от 50 до 200 ms (короткие времена), второй диапазон от 300 до 1000 ms (средние времена), третий диапазон от 1000 до 9000 ms (длинные времена). Величины времен релаксации значительно превышают время экситонной и зона-зонной релаксации.

Таким образом, изучены фотоэлектрические свойства массива ННК GaAs/Al_xGa_{1-x}As, выращенного на кремниевой подложке. В пределах полосы фоточувствительности выделены три спектральных интервала, соответствующие строению структуры. Анализ кривых релаксации позволил выявить значительную роль дефектов в формировании фототклика структуры. Объект обладает широкой полосой фоточувствительности (от 450 до 1100 nm), актуальной для фотовольтаических приложений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-12-00393).

Список литературы

- [1] Alexander V. Senichev, Vadim G. Talalaev, Igor V. Shtrom, Horst Blumtritt, George E. Cirlin, Jörg Schilling, Christoph Lienau, Peter Werner // ACS Photonics. 2014. <http://dx.doi.org/10.1021/ph5002022>.
- [2] Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. // ФТП. 2009. Т. 43. С. 1585–1628.
- [3] Dong Y., Tian B., Kempa T.J., Lieber C.M. // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 2183.
- [4] Hu L., Chen G. // Nano Lett. 2007. V. 7(11). P. 3249–3252.
- [5] Kayes B.M., Atwater H.A., Lewis N.S. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 114 302.
- [6] Jiang X., Qihua Xiong, Sungwoo Nam et al. // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 3214–3218.
- [7] Diedenhofen S.L., Vecchi G., Algra R.E. et al. // Advanced Materials. 2009. V. 21. P. 973–978.
- [8] Muskens O.L., Diedenhofen S.L., Kaas B.C. // Nano Lett. V. 9. P. 930–934.

- [9] *Demichel O., Heiss M., Bleuse J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. N 20. P. 201 907–201 909.*
- [10] *Li Q.H., Gao T., Wang Y.G., Wang T.H. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. N 12. P. 123 117–123 119.*
- [11] *Cirlin G.E., Dubrovskii V.G., Samsonenko Yu.B., Bouravleuv A.D., Durose K., Proskuryakov Y.Y., Mendes Budhikar, Bowen L., Kaliteevski M.A., Abram R.A., Dagou Zeze // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. N 3. P. 035 302.*
- [12] *Самсоненко Ю.Б., Цырлин Г.Э., Хребтов А.И., Буравлев А.Д., Поляков, Улин В.П., Дубровский В.Г., Werner P. // ФТП. 2011. Т. 45. С. 441–445.*
- [13] *Алексеев П.С., Дунаевский М.С., Марычев М.О., Нежданов А.В., Lepsa M., Grützmacher D., Тутков А.Н. // Вестник Нижегородского университета. 2013. Т. 2. С. 22–27.*
- [14] *Novikov B.V., Serov S.Yu., Filosofov N.G., Shtrom I.V., Talalaev V.G., Yuvenko O.F., Ubyivovk E.V., Samsonenko Yu.B., Bouravleuv A.D., Soshnikov I.P., Sibirev N.V., Cirlin G.E., Dubrovskii V.G. // RRL — Rapid Research Letters. 2010. V. 4. N 7. P. 175–177.*
- [15] *Rziga-Ouaja F., Mejri H., Triki A., Selmi A. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. P. 2583.*
- [16] *Борисов В.И., Сабликов В.А., Борисова И.В., Чмилъ А.И. // ФТП. 1998. Т. 33. С. 68–74.*
- [17] *Edmund G. Seebauer, Meredith C. Kratzer // Charged Semiconductor Defects. Springer-Verlag London Limited, 2009.*