

Оптические свойства гибридных квантово-размерных структур с высоким коэффициентом поглощения

© А.М. Надточий^{+,*‡}, Н.А. Калужный^{+,‡}, С.А. Минтаиров^{+,*‡}, А.С. Паюсов^{+,‡},
S.S. Rouvifov^{*}, М.В. Максимов^{+,*‡}, А.Е. Жуков^{+,‡}

⁺ Санкт-Петербургский Академический университет —
научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

^{*} ООО „Солар Дотс“,
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

• University of Notre Dame,
Notre Dame, IN, 46556, USA

E-mail: al.nadtochy@mail.ioffe.ru

(Получена 16 марта 2015 г. Принята к печати 23 марта 2016 г.)

Методами спектроскопии фотолюминесценции и фотопроводимости, а также методом спектроскопии фототока $p-i-n$ -структуры исследованы образцы с гибридной квантово-размерной средой „квантовая яма–квантовые точки“ (КЯТ), выращенные на подложках GaAs. В спектрах фотопроводимости и фототока обнаружен значительный вклад уровней КЯТ, расширяющий область поглощения GaAs до 1075 нм. Поглощение и люминесценция исследованных квантово-размерных структур обладают особенностями, характерными для квантовых ям. Анализ спектров фототока и фотопроводимости показал, что выброс носителей заряда из локализованных состояний КЯТ имеет комбинированный характер: при температурах < 100 К выброс возможен с помощью туннелирования в матрицу с приложением электрического поля 40 кВ/см, а при повышении температуры включается термическая активация. Также обнаружена латеральная фотопроводимость в слоях квантово-размерных структур.

1. Введение

Нанометровые квантово-размерные образования — квантовые точки (КТ) — являются объектом активных научных исследований на протяжении последних 20 лет. Их уникальные свойства — атомно-подобная плотность состояний одиночных квантовых точек, возможность управления энергетическим спектром массива, варьируя форму или размер КТ, а также технологическая простота изготовления за счет эффектов самоорганизации — сделали массивы полупроводниковых самоорганизующихся квантовых точек востребованными для применения в различных приложениях, в первую очередь в полупроводниковых лазерах [1–3].

В работе [4] впервые был проанализирован потенциал КТ для применения в солнечных элементах (фотоэлектрических преобразователях, ФЭП), а в работе [5] впервые показан прирост фототока ФЭП на основе GaAs за счет поглощения длинноволновой компоненты излучения массивом КТ. Однако эффективность использования КТ в качестве поглощающей среды ограничивалась недостаточными величинами коэффициента поглощения вследствие невысокой плотности состояний массива даже при применении нескольких слоев КТ. Альтернативный метод — использование квантовых ям — также не приводил к достижению требуемых значений поглощения из-за сложностей с накапливающимися упругими напряжениями при складировании квантовых ям InGaAs/GaAs [6], недостаточ-

ным уровнем поглощения в случае одиночных КЯ, а также более коротковолновым (по сравнению с самоорганизующимися КТ) спектром поглощения квантовых ям.

Недавно нами была разработана гибридная квантово-размерная среда „квантовая яма–квантовые точки“ (КЯТ) [7], которая позволила создать ФЭП с рекордным поглощением в квантово-размерной активной среде (прирост фототока > 4.6 мА/см²). Среда КЯТ проявляет свойства как квантовых точек, так и квантовой ямы. В частности, в КЯТ происходит релаксация перераспределение упругих напряжений за счет образования КТ, что позволяет реализовать многократное складирование слоев (> 15 слоев) без существенного ухудшения структурного качества. В то же время поглощение в среде КЯТ выше, чем в массивах КТ, и приближается к величине поглощения в квантовых ямах [8].

Применение КЯТ в каскадных ФЭП (Ge/InGaAs/InGaP) позволит реализовать согласование фототоков каскадов при сохранении псевдоморфного роста, что приведет к повышению КПД таких ФЭП на 4–5% [9]. Таким образом, детальные исследования поглощения и механизмов выброса/транспорта/разделения носителей заряда в КЯТ весьма актуальны.

В данной работе исследуются гетероструктуры с гибридными структурами „квантовая яма–квантовые точки“ методами спектроскопии фотолюминесценции, фотопроводимости и фототока при различных температурах и электрических полях.

2. Эксперимент

Структуры были выращены методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОСГФЭ) на установке с реактором горизонтального типа при пониженном давлении (100 мбар). В качестве источников элементов III группы использовались металлоорганические соединения триметилгаллий, триметилалюминий и триметилиндий. В качестве источника элемента V группы мышьяка использовался арсин.

Для исследований фотолюминесценции и фотопроводимости были выращены нелегированные гетероструктуры на подложках GaAs (тестовые структуры). Одиночный слой КЯТ $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, аналогичный описанному в работе [7], был помещен в центр области GaAs толщиной 600 нм, окруженной барьерами $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ для предотвращения утечки носителей заряда к поверхности или подложке. Исследования спектроскопии фототока ФЭП проводились на $p-i-n$ -структурах с просветляющим покрытием (освещение через p -обкладки), выращенных на подложках n^+ -GaAs и содержащих i -область толщиной 800 нм с 10 слоями КЯТ, разделенными спейсерами GaAs толщиной 40 нм. Слои КЯТ в тестовой структуре и в ФЭП осаждались в номинально идентичных условиях. Подробности технологии роста и постростовой обработки можно найти в работе [7].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ), фотопроводимости (ФП) и фототока (ФТ) регистрировались с применением стандартной методики синхронного детектирования. Для возбуждения ФЛ использовался YAG : Nd-лазер с длиной волны излучения 532 нм, а регистрация излучения ФЛ, прошедшего через монохроматор МДР-23, производилась при помощи охлаждаемого германиевого детектора. Запись спектров фотопроводимости осуществлялась путем регистрации величины фототока при подаче напряжения 2 В на индиевые контакты, сформированные на расстоянии 1–3 мм на поверхности тестовой структуры. В качестве источника излучения для исследований фотопроводимости и фототока использовалась галогеновая лампа накаливания, излучение которой пропусклось через светосильный монохроматор МДР-12. Для нормировки полученных спектров использовался спектр фототока калиброванного кремниевого детектора Newport, записанный в аналогичных условиях. Для подавления вторых порядков монохроматоров использовались полосовые пропускающие оптические фильтры.

Для регистрации спектров при пониженных температурах образцы монтировались в гелиевый криостат замкнутого цикла Janis, позволяющий получать температуры в диапазоне 10–325 К.

3. Полученные результаты

Спектры фототока ФЭП, а также спектры фотопроводимости и фотолюминесценции тестовой структуры, записанные при комнатной температуре, представлены

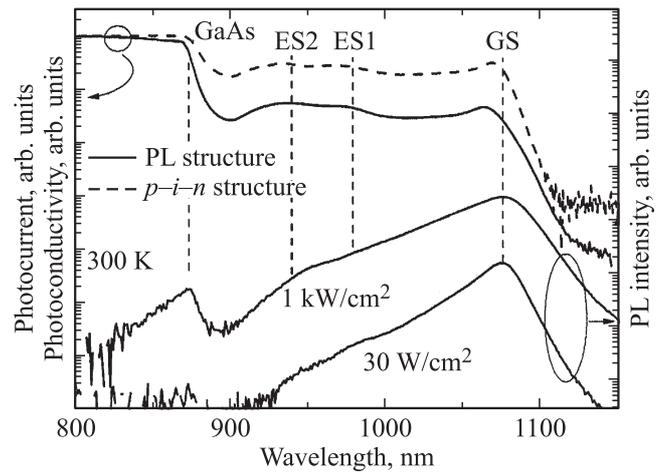


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) при двух уровнях накачки, спектр фотопроводимости тестовой структуры (PL structure) и спектр фототока ФЭП ($p-i-n$ structure) при комнатной температуре.

на рис. 1. Сравнение спектров фотопроводимости и фотолюминесценции (записанных для одной и той же структуры) дает величину стоковского сдвига основного состояния КЯТ ~ 11 нм. Видно, что спектры ФТ и ФП находятся в очень хорошем согласии. Четко прослеживаются характерные особенности: поглощение в матрице GaAs, поглощение на основном состоянии квантово-размерной области (GS), а также возбужденные состояния (ES1, ES2). Также важно отметить значительную величину вклада поглощения ($\sim 30\%$) на уровнях локализованных состояний по сравнению с поглощением в GaAs для $p-i-n$ -структуры, что соответствует данным работы [7]. Однако стоит отметить различие в длинах волн пика поглощения основного состояния в спектрах ФП и ФТ исследованных образцов: пик основного состояния в спектре фототока $p-i-n$ -структуры имеет большую на 5 нм длину волны по сравнению со спектром фотопроводимости тестовой нелегированной структуры. Величина сдвига поглощения из-за квантово-размерного эффекта Штарка при приложении внешнего смещения, как было измерено (см. далее в работе), составила ~ 1 нм/В. Таким образом, встроенное поле $p-n$ -перехода не может привести к сдвигу 5 нм. Как мы полагаем, длинноволновый сдвиг спектра ФЭП может быть следствием складирования слоев КЯТ в ФЭП: осаждение первых слоев КЯТ приводит к появлению полей упругих напряжений в структуре (даже при толщине спейсера между КЯТ 40 нм), что может существенно повлиять на формирование следующих слоев КЯТ [10].

На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции (с) и фотопроводимости (b) тестовой структуры, а также фотоотклик ФЭП (a), записанные при различных температурах. Поведение спектров ФЛ с температурой соответствует поведению спектров квантовых ям: монотонный рост интенсивности и сужение спектра с

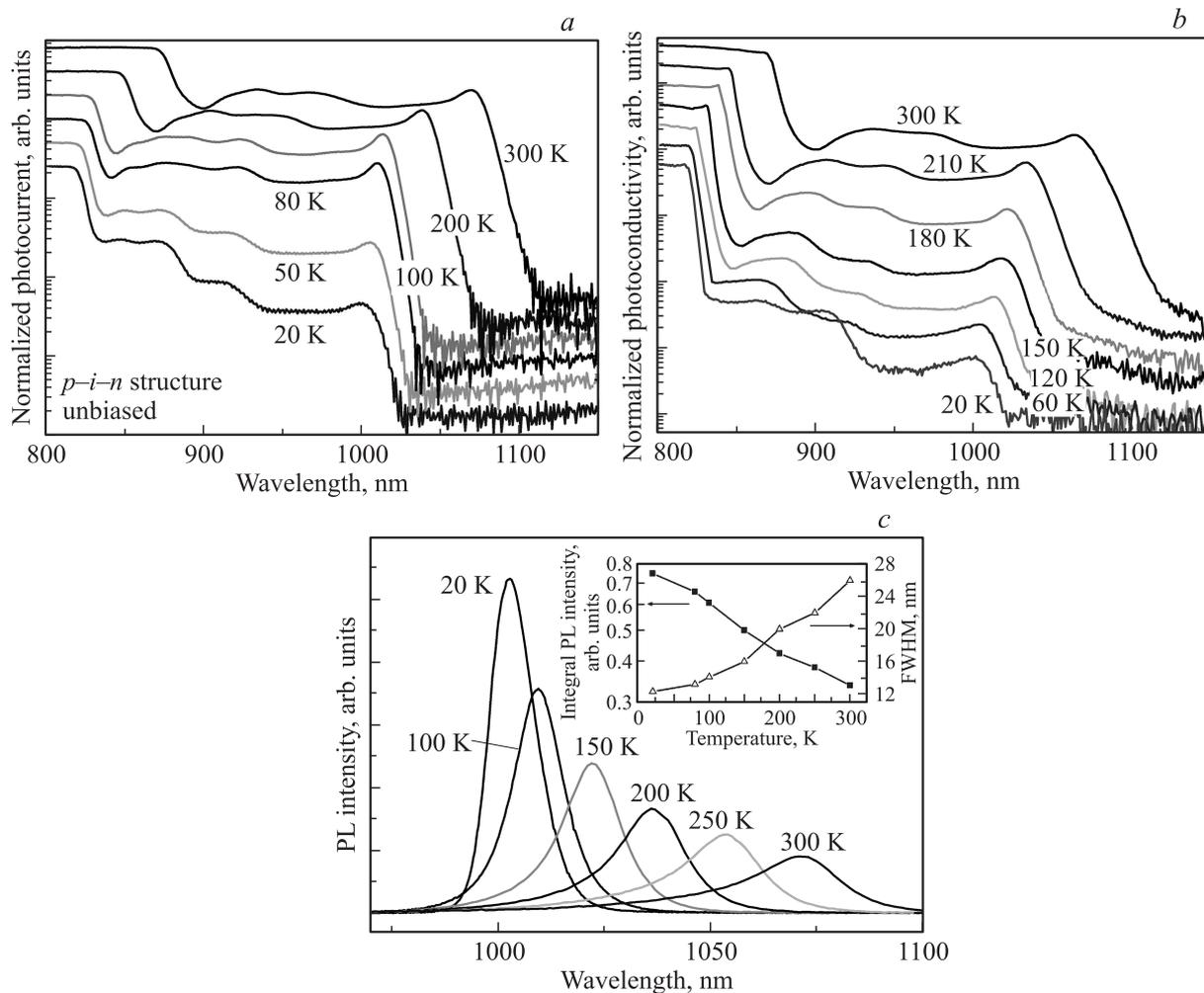


Рис. 2. Спектры фототока ФЭП (a), фотопроводимости (b) и фотолюминесценции (PL) при плотности возбуждения 30 Вт/см^2 (c) тестовой структуры при различных температурах. Спектры сдвинуты по оси ординат для наглядности. На вставке (c): температурные зависимости интенсивности и ширины на полувысоте пика ФЛ.

понижением температуры. Характерных для квантовых точек особенностей [11] в зависимости ширины спектра от температуры не наблюдается. Ширина спектра ФЛ на полувысоте (FWHM) при низких температурах составляет $\sim 12 \text{ нм}$, что является достаточно большим значением для квантовой ямы и может свидетельствовать о значительной неоднородности химического состава и толщины. В то же время положение максимума ФЛ хорошо согласуется с теоретической оценкой согласно данным [12] для двумерной квантовой ямы среднего химического состава ($\text{In}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{As}$) и средней толщины GaAs (37 \AA).

В спектрах фотопроводимости и фототока хорошо видны пики поглощения с переходами из основного и возбужденных состояний. Заметим, что край поглощения на основном состоянии имеет резкий пик, сужающийся с понижением температуры. Такая форма спектра поглощения характерна для экситонного вклада в поглощение (см., например, [13]). Наличие экситонной особенности в спектре поглощения на основном состо-

янии КЯТ свидетельствует о существовании свободных экситонов в этом состоянии, т. е. об отсутствии трехмерной локализации носителей заряда в КЯТ.

Спектры фототока и фотопроводимости с понижением температуры имеют в целом схожее поведение: вклад состояний при понижении температуры ослабевает. Однако есть и различия (см. рис. 3). Величина вклада поглощения на основном и возбужденных состояниях в полный фототок ФЭП практически не меняется в диапазоне температур $100\text{--}300 \text{ К}$. При понижении температуры ниже 80 К наблюдается заметный спад вклада этих состояний в фототок, причем длинноволновые состояния спадают сильнее. В спектре фотопроводимости тестовой структуры значительный спад вклада локализованных состояний с понижением температуры наблюдается в диапазоне $120\text{--}220 \text{ К}$, в то время как в диапазонах $220\text{--}300$ и $10\text{--}120 \text{ К}$ температурная зависимость слабая. Кроме того, с понижением температуры ниже 80 К наблюдается рост вклада первого возбужденного состояния в фотопроводимость.

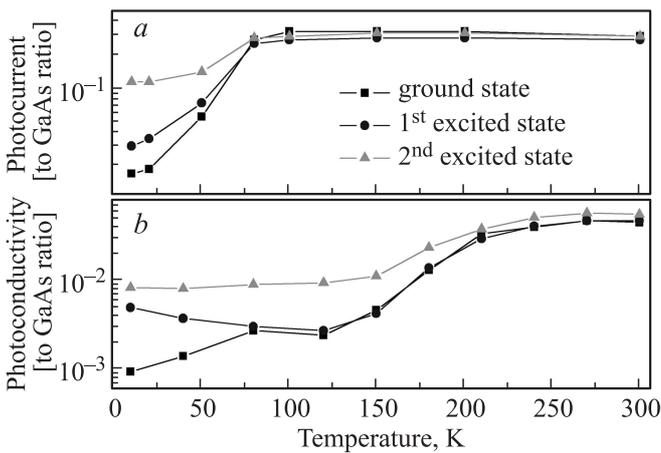


Рис. 3. Температурные зависимости относительного вклада в фототок ФЭП (a) и фотопроводимость тестовой структуры (b) состояний КЯТ.

Такое поведение может быть объяснено следующим образом. При температурах выше 100 К выброс фотогенерированных носителей заряда из локализованных состояний КЯТ в матрицу не затруднен, и они могут дать вклад как в фототок ФЭП, так и в фотопроводимость тестовой структуры. При температурах ниже 80 К выброс носителей из локализованных состояний КЯТ становится затруднителен и все меньшая доля фотогенерированных носителей заряда может внести вклад в фототок ФЭП. Однако латеральная фотопроводимость в этом случае возможна за счет подвижности фотогенерированных носителей заряда в двумерных (квантовая яма) или одномерных (квантовые проволоки — в случае совпадения направления проволоки и протекания тока) структурах. Таким образом, слабая зависимость от температуры в диапазоне 10–80 К относительного вклада состояний КЯТ в фотопроводимость может свидетельствовать о подвижности носителей заряда в слоях КЯТ, т.е. об отсутствии трехмерной локализации носителей заряда.

Значительный рост вклада состояний КЯТ в фотопроводимость тестовой структуры при повышении температуры в диапазоне 120–220 К, по всей видимости, обусловлен ростом эффективности выброса фотогенерированных носителей из КЯТ в матрицу. Латеральный транспорт фотогенерированных носителей заряда в толстых слоях матрицы GaAs, очевидно, более эффективен, чем в слое КЯТ. Кроме того, вероятность оптической рекомбинации для носителей заряда, передвигающихся в слоях КЯТ, выше. Таким образом, рост фотопроводимости состояний КЯТ тестовой структуры в диапазоне 120–220 К аналогичен росту фототока ФЭП в диапазоне 20–100 К. Смещение температурного диапазона может быть объяснено отсутствием в тестовой структуре поперечного слоям КЯТ электрического поля, способствующего выбросу носителей заряда из локализованных состояний (как будет показано далее) и их разделению.

Также отметим, что на температурной зависимости вклада состояний КЯТ в фотопроводимость может сказываться влияние различных температурных зависимостей подвижности носителей заряда в матрице GaAs и КЯТ, а также температурная зависимость термически обусловленной диссоциации экситона в слабом электрическом поле (на 3 порядка меньше поля ФЭП) при исследовании фотопроводимости.

Было исследовано влияние электрического поля на выброс фотогенерированных носителей из состояний КЯТ в ФЭП. На рис. 4 для различных температур показана эволюция спектров фототока ФЭП с увеличением обратного смещения. Для температур выше 100 К фактически не наблюдается изменения формы спектра при приложении напряжения (вплоть до 0.6 В прямого смещения — не показано на рис. 4). Это подтверждает гипотезу об эффективном выбросе носителей заряда из КЯТ в матрицу при температурах > 100 К, так как почти двукратное ослабление внутреннего поля *p–n*-перехода не приводит к снижению вклада локализованных состояний в фототок. Приложение обратного смещения также не приводит к изменению уровня фотосигнала с состояний КЯТ, несмотря на то что в более интенсивном электрическом поле повышается вероятность туннельного выброса носителей в матрицу. Таким образом, можно утверждать, что при температурах > 100 К в ФЭП выброс носителей заряда из состояний КЯТ насыщен и при отсутствии внешнего смещения (или при обратном смещении) состояния КЯТ покидают почти все фотогенерированные носители. Отметим, что потери фотогенерированных носителей заряда на состояниях КЯТ с точки зрения фотоотклика, очевидно, связаны с оптической рекомбинацией.

При температурах 100 К эволюция спектра фототока под действием внешнего смещения более заметная. Как уже было отмечено, в этом температурном диапазоне начинается резкий спад вклада состояний КЯТ в фототок. Внешнее смещение может кардинально повлиять на эту ситуацию. При приложении 2 В обратного смещения (соответствует интенсивности поля 40 кВ/см в

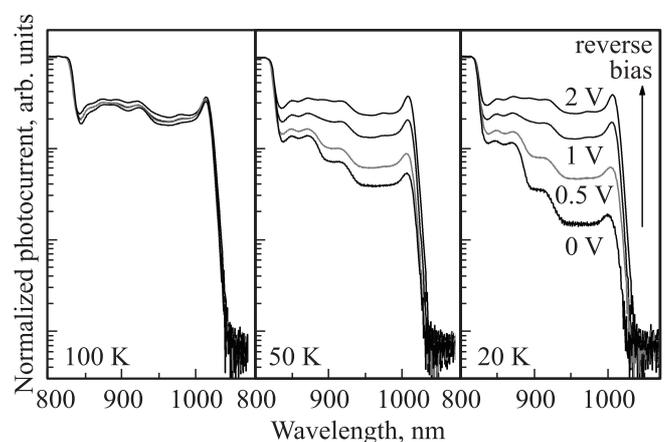


Рис. 4. Эволюция спектров фототока ФЭП с приложением обратного смещения при различных температурах.

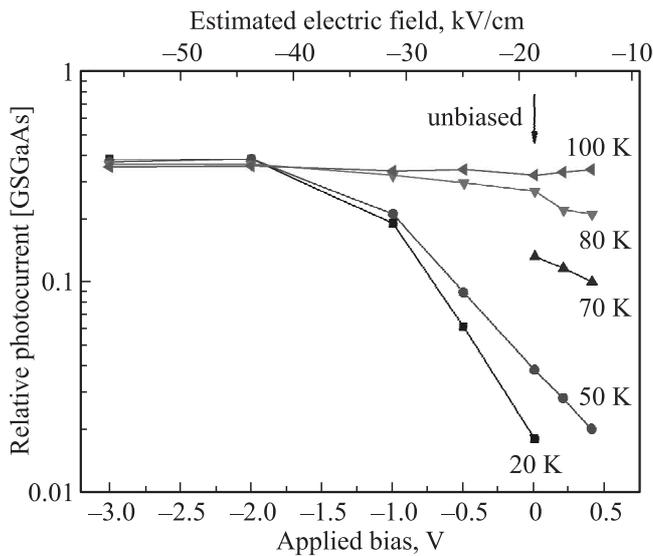


Рис. 5. Зависимости относительного вклада основного состояния КЯТ в фототок ФЭП от приложенного напряжения. Верхняя шкала — оценочные значения интенсивности электрического поля в i -области.

i -области) спектр фототока фактически восстанавливает свою высокотемпературную форму: фотосигнал от состояний КЯТ поднимается до уровня, соответствующего спектру фототока при температурах > 100 К. Дальнейшее увеличение обратного смещения не приводит к изменению формы спектра фототока. Зависимости вклада основного состояния КЯТ от приложенного напряжения при различных температурах представлены на рис. 5. Видно, что с понижением температуры повышается величина обратного смещения, необходимого для восстановления вклада состояний КЯТ в фототок до высокотемпературного уровня. Этот вывод подтверждает гипотезу о том, что выброс носителей заряда из КЯТ в матрицу в тестовой структуре при отсутствии поперечного электрического поля появляется при более высоких температурах.

Таким образом, можно заключить, что механизм выброса носителей заряда из КЯТ в матрицу в $p-i-n$ -структуре — комбинированный. При низких температурах термическая активация носителей заряда из состояний КЯТ в матрицу GaAs подавлена и выброс носителей может происходить только при помощи туннелирования через треугольный барьер, образующийся при приложении электрического поля к квантово-размерной структуре. Приложение 2 В обратного смещения делает процесс туннелирования настолько эффективным, что при любых температурах почти все фотогенерированные носители заряда успевают покинуть КЯТ за рекомбинационное время жизни. Другой механизм — термическая активация носителей заряда — становится сопоставим по эффективности с туннелированием и рекомбинацией при температурах ~ 100 К. В этом случае при частично скомпенсированном электрическом поле

$p-n$ -перехода, т.е. когда подавлен процесс туннелирования, темп термической активации оказывается также значительно выше, чем темп оптической рекомбинации.

Также заметим, что спад вклада состояний КЯТ с понижением температуры или величины обратного смещения происходит с разной интенсивностью: более глубокие (длинноволновые) состояния спадают сильнее. Это может свидетельствовать о том, что выброс носителей заряда с возбужденных состояний КЯТ в матрицу происходит быстрее, чем релаксация на основное состояние. При этом интересно отметить, что эволюция спектра фототока, т.е. относительное затухание различных состояний КЯТ, происходит одинаково как с температурой при нулевом смещении, так и с величиной обратного смещения при низких температурах.

4. Заключение

В работе методами спектроскопии фототока, фотопроводимости и фотолюминесценции исследованы гибридные квантово-размерные гетероструктуры на основе InGaAs „квантовая яма—квантовые точки“ с содержанием In 30%, выращенные на подложках GaAs. Обнаружено, что люминесценция и поглощение таких структур обладают особенностями квантовых ям. При низких температурах обнаружена латеральная фотопроводимость в слоях квантово-размерных структур. Анализ выброса носителей заряда из локализованных состояний в $p-i-n$ -структуре показал, что при температурах > 100 К почти все фотогенерированные носители заряда покидают квантово-размерные состояния за счет термической активации. Это делает КЯТ эффективными для использования в качестве поглощающей области, дающей дополнительный вклад в фототок матрицы. В то же время при низких температурах этот же эффект достигается за счет туннелирования в матрицу через треугольный барьер при величине электрического поля 40 кВ/см.

Авторы выражают благодарность гранту CRFD #FSCX-14-61093-0, а также Российскому фонду фундаментальных исследований за частичную поддержку разработки технологии роста.

Надточий А.М. также выражает благодарность за поддержку комитету по науке и высшей школе правительства Санкт-Петербурга.

Список литературы

- [1] N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, V.A. Shchukin, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, D. Bimberg. *Semiconductors*, **32** (4), 343 (1998).
- [2] S.S. Mikhrin, A.R. Kovsh, I.L. Krestnikov, A.V. Kozhukhov, D.A. Livshits, N.N. Ledentsov, Yu.M. Shernyakov, I.I. Novikov, M.V. Maximov, V.M. Ustinov, Zh.I. Alferov. *Semicond. Sci. Technol.*, **20** (5), 340 (2005).
- [3] A. Kovsh, I. Krestnikov, D. Livshits, S. Mikhrin, J. Weimert, A. Zhukov. *Optics Lett.*, **32** (7), 793 (2007).

- [4] A. Luque, A. Marti. *Phys. Rev. Lett.*, **78** (26), 5014 (1997).
- [5] S.A. Blokhin, A.V. Sakharov, A.M. Nadtochy, A.S. Payusov, M.V. Maximov, N.N. Ledentsov, A.R. Kovsh, S.S. Mikhlin, V.M. Lantratov, S.A. Mintairov, N.A. Kaluzhnyi, M.Z. Shvarts. *Semiconductors*, **43** (4), 514 (2009).
- [6] H. Fujii, K. Toprasertpong, Y. Wang, K. Watanabe, M. Sugiyama, Y. Nakano. *Progr. Photovol.: Res. Appl.*, **22** (7), 784 (2014).
- [7] S.A. Mintairov, N.A. Kalyuzhnyy, M.V. Maximov, A.M. Nadtochy, S. Rouvimov, A.E. Zhukov. *Electron. Lett.*, **51** (20), 1602 (2015).
- [8] S.A. Mintairov, N.A. Kalyuzhnyy, V.M. Lantratov, M.V. Maximov, A.M. Nadtochy, S. Rouvimov, A.E. Zhukov. *Nanotechnology*, **26** (38), 385202 (2015).
- [9] P. Kailuweit, R. Kellenbenz, S.P. Philipps, W. Guter, A.W. Bett, F. Dimroth. *J. Appl. Phys.*, **107** (6), 064317 (2010).
- [10] A.F. Tsatsul'nikov, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, V.M. Ustinov, N.N. Ledentsov, M.V. Maksimov, B.V. Volovik, A.A. Suvorova, N.A. Bert, P.S. Kop'ev. *Semiconductors*, **31** (7), 722 (1997).
- [11] N.V. Kryzhanovskaya, A.G. Gladyshev, S.A. Blokhin, M.V. Maksimov, E.S. Semenova, A.P. Vasil'ev, A.E. Zhukov, N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, D. Bimberg. *Semiconductors*, **39** (10), 1188 (2005).
- [12] M.P.C.M. Krijn. *Semicond. Sci. Technol.*, **6** (1), 27 (1991).
- [13] M. Paxman, J. Nelson, B. Braun, J. Connolly, K.W.J. Barnham, C.T. Foxon, J.S. Roberts. *J. Appl. Phys.*, **74** (1), 614 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical properties of hybrid quantum-confined structures with high absorbance

A.M. Nadtochy^{+,*‡}, N.A. Kalyuzhnyy^{+,‡},
S.A. Mintairov^{+,*‡}, A.S. Payusov^{+,‡}, S.S. Rouvimov[•],
M.V. Maximov^{+,*‡}, A.E. Zhukov^{+,‡}

⁺ Saint Petersburg Academic University —
Nanotechnology Research and Education Centre,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

^{*} „Solar Dots“ Ltd.,
194021 St. Petersburg, Russia

[‡] Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

[•] University of Notre Dame,
Notre Dame, IN, 46556, USA

Abstract Hybrid „quantum well–quantum dots“ (QWD) structures grown on GaAs has been investigated using spectroscopy of photoluminescence and photoconductivity (undoped structures) and photocurrent of $p-i-n$ -structures. QWD demonstrated quantum-well-like features in photoluminescence and photoconductivity and significant absorbance up to 1075 nm. Photocurrent and photoconductance spectrum analysis revealed combined mechanism of carrier escape from localized QWD state to GaAs. Tunneling is responsible for carrier escape in the low temperature regime below 100 K and electric fields ~ 40 kV/cm, while temperature increase allows thermally activated carriers to contribute to photocurrent/conductance. Lateral photoconductance is also observed in QWD structures in low temperature regime.