

УДК 621.315.592

В.И. Зубков

СПЕКТРОСКОПИЯ АДМИТТАНСА – ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ДИАГНОСТИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР

В последнее десятилетие в электронике наблюдается кардинальный переход к микроминиатюризации электронных приборов и структур, осваивается диапазон десятков и единиц нанометров. В связи с этим происходит поиск новых методов диагностики приборов и структур нанoeлектроники и ревизия существующих традиционных методов диагностики. В работе на ряде примеров, полученных автором, показано, что методы адмиттансной спектроскопии обладают большими потенциальными возможностями для характеристики полупроводниковых квантоворазмерных структур – одиночных и множественных квантовых ям, дельта-легированных слоев и самоорганизующихся квантовых точек.

Ключевые слова: нанoeлектроника, квантовые ямы, квантовые точки, адмиттанс.

1. Классификация адмиттансных методов измерений. *Адмиттанс* (admittance, или полная проводимость) – комплексная величина, характеризующая способность электрической цепи или прибора проводить ток под воздействием приложенного переменного напряжения данной частоты f . Для измерений адмиттанса используются RLC-метры (сопротивление – индуктивность – емкость), или измерители иммитанса. *Иммитанс* – общее название для адмиттанса и импеданса (комплексного сопротивления). Уравновешивание измерительной схемы в приборе осуществляется одновременно по емкостной и активной составляющим адмиттанса Y :

$$Y = \frac{1}{Z} = G + jB; \quad G = \frac{1}{R}; \quad B = 2\pi fC, \quad (1)$$

где G – активная часть адмиттанса – проводимость (conductance); B – емкостная часть (susceptance); R – сопротивление; C – емкость. Величина, обратная адмиттансу, – импеданс Z .

Адмиттанс полупроводникового прибора как активного элемента определяется его электронным спектром и поэтому зависит от температуры, приложенного к структуре напряжения и частоты измерительного сигнала. В связи с этим существует ряд экспериментальных методов анализа свойств полупроводников, базирующихся на регистрации адмиттанса исследуемой структуры в зависимости от одного из вышеперечисленных параметров. Все адмиттансные методы условно с точки зрения кинетики процесса могут быть разделены [1]:

– на квазистатические (метод вольт-фарадных характеристик), в них полагается отсутствие зависимости результатов измерения от частоты;

– на динамические (температурные или частотные спектры емкости и проводимости), когда измерения производят на определенной частоте и отклик системы является функцией частоты тестового сигнала;

– на нестационарные (изотермическая релаксация и емкостная спектроскопия переходных процессов, или DLTS). В этих режимах исследуется процесс возвращения системы к равновесию после резкого скачка приложенного к структуре смещения.

Заметим, что данная классификация методов спектроскопии адмиттанса довольно условна, так как, например, вольт-фарадные характеристики в эксперименте измеряются на определенной частоте и при исследовании с их помощью структур с глубокими центрами или квантовыми точками нельзя пренебрегать динамическими свойствами глубоких уровней.

2. Адмиттансная диагностика гетеропереходов и квантовых ям. Типичная вольт-фарадная (C-V) характеристика гетероструктуры, содержащей несколько квантовых ям, приведена на рисунке 1. Каждое горизонтальное плато на ней соответствует наличию, в общем случае, гетероперехода, квантовой ямы или квантовой точки. Причина появления плато на C-V зависимости объясняется тем, что область

объемного заряда, расширяясь с увеличением приложенного смещения, пересекает своей границей участки обогащения основными носителями заряда, которые возникают вблизи гетероперехода, квантовой ямы или квантовой точки.

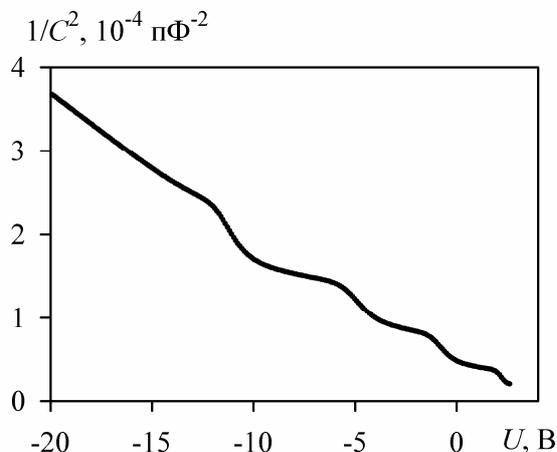


Рисунок 1 – Вольт-фарадная характеристика гетероструктуры с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN. $T = 300$ К

Обычно для соотношения между емкостью и напряжением в диоде Шоттки или в резком несимметричном $p-n$ -переходе, содержащих гетеропереходы и квантоворазмерные слои, применяется формула для барьерной емкости [2]:

$$C = A \sqrt{\frac{q \epsilon \epsilon_0 n}{2(\phi_k - V)}}. \quad (2)$$

Но, в отличие от объемного полупроводника, в данном случае под n скорее понимается концентрация подвижных носителей заряда, а не легирующей примеси. Здесь: ϵ – диэлектрическая проницаемость полупроводника, ϕ_k – величина встроенного потенциала, A – площадь образца, q – элементарный заряд.

Дифференцирование C - V -зависимости в соответствии с формулой

$$n(d) = 2 \left[\epsilon \epsilon_0 e A^2 \frac{d}{dV} \left(\frac{1}{C^2} \right) \right]^{-1} \quad (3)$$

позволяет получить профиль концентрации основных носителей заряда по глубине гетероструктуры. В формуле (3) d – ширина области объемного заряда, которая обычно определяется по формуле плоского конденсатора:

$$d = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{C}. \quad (4)$$

Современная практика вольт-емкостных измерений наноразмерных структур [1,3,6] однозначно доказывает, что емкостная спектроскопия

оказывается чрезвычайно эффективной в профилировании наногетероструктур, демонстрируя селективность на уровне 1-2 нм, недостижимую для многих современных диагностических методов, включая электронно-зондовые. Если к тому же учесть умеренную стоимость емкостных мостов, то следует признать спектроскопию адмиттанса доступным и очень эффективным методом нанодиагностики.

2.1. Вольт-фарадное профилирование одиночных квантовых ям. В качестве объектов исследований был выбран набор полупроводниковых гетероструктур с одиночными квантовыми ямами $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, различающихся составом твердого раствора. Структуры были выращены методом газовой фазной эпитаксии из паров металлоорганических соединений (МОСVD) [3]. Толщина квантовых ям в структурах варьировалась от 6 до 9.5 нм. Мольная доля индия в твердом растворе InGaAs изменялась от 6.5 до 29%. Ямы помещались между двух толстых слоев GaAs n -типа проводимости толщиной 300 и 350 нм и равномерно легированных кремнием до $(6-7) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. На поверхности образцов наносился выпрямляющий контакт Шоттки, а со стороны сильнолегированной подложки – омический контакт.

Рисунок 2 иллюстрирует измеренные профили концентрации основных носителей заряда. Как видно, метод вольт-фарадных характеристик хорошо “чувствует” изменения разрывов зон, так же как и ширину квантовой ямы. При изменении состава квантовой ямы x от 0.06 до 0.29 амплитуда концентрационного пика возрастает в шесть раз.

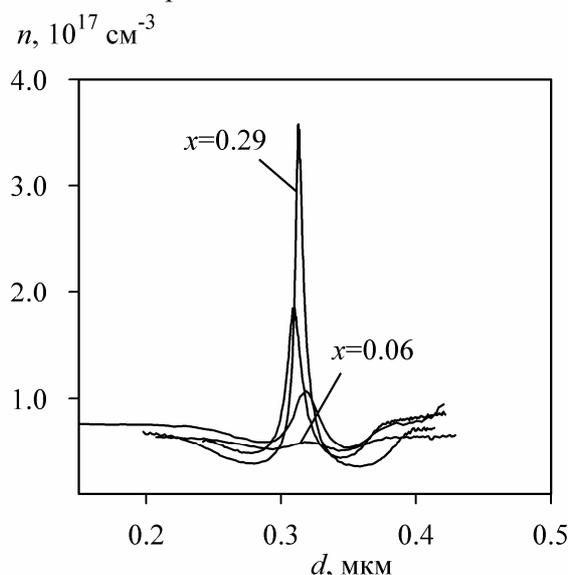


Рисунок 2 – Концентрационные профили основных носителей заряда в гетероструктурах с одиночной КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($0 < x < 0.3$). $T = 300$ К

Основными параметрами квантоворазмерной гетероструктуры являются разрыв зон на гетеропереходе, ширина ямы, концентрация носителей заряда в подзонах квантования. Чтобы количественно определить эти параметры из вольт-фарадных характеристик, необходимо применять численное моделирование с учетом эффектов размерного ограничения, поскольку типичная толщина квантовой ямы составляет 5 – 15 нм, что меньше де-Бройлевской длины волны электрона. Основы предлагаемой нами методики квантово-механического расчета излагаются в следующем разделе.

2.2. Численное моделирование вольт-фарадных характеристик гетероструктур с КЯ с помощью самосогласованного решения уравнений Шредингера и Пуассона. Процедура подгонки состоит в сопоставлении профилей концентрации основных носителей заряда, полученных из эксперимента и рассчитанных в результате численного самосогласованного решения уравнения Пуассона

$$\varepsilon_0 \frac{d}{dz} \varepsilon(z) \frac{d\varphi(z)}{dz} = e [N_D^+(z) - n(z)] \quad (5)$$

и уравнения Шредингера в приближении эффективной массы [3, 4]

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \frac{1}{m^*(z)} \frac{d\psi_i(z)}{dz} + V(z)\psi_i(z) = E_i\psi_i(z). \quad (6)$$

В уравнениях (5)-(6) $\varphi(z)$ – электростатический потенциал, N_D^+ – концентрация ионизированных доноров, E_i – собственные значения энергии электронов в квантовой яме, ψ_i – собственные волновые функции, $m^*(z)$ – эффективная масса электрона, $V(z)$ – профиль потенциальной энергии, включающий разрыв зон ΔE_C на гетерогранице. В качестве подгоночного параметра выступает величина разрыва зоны проводимости.

Подробности самосогласованного расчета изложены в [1, 3, 4]. После нахождения собственных энергий и собственных волновых функций локальная (зависящая от координаты) концентрация носителей заряда в соответствующих двумерных подзонах квантования определяется по формуле, описывающей статистику двумерного электронного газа [5]:

$$n(z) = \frac{m^*(z)kT}{\pi\hbar^2} \sum_i \ln \left[1 + \exp \left(\frac{(E_F - E_i)}{kT} \right) \right] \cdot |\psi_i(z)|^2. \quad (7)$$

При моделировании наблюдается хорошее совпадение расчетного и наблюдаемого в эксперименте концентрационных профилей. Единственным подгоночным параметром является

величина разрыва зоны проводимости ΔE_C .

2.3. Характеризация электронного спектра гетероструктур с КЯ на основе моделирования и подгонки к эксперименту. Разработанная система диагностики гетероструктур с квантовыми ямами на основе анализа и моделирования C-V-характеристик [1,6] позволяет определять целый ряд основных параметров наногетероструктур: энергетические уровни квантования электронов и дырок в яме, их волновые функции, концентрацию носителей заряда в подзонах квантования, профиль дна зоны проводимости, истинный и “кажущийся” профили основных носителей заряда вблизи квантовой ямы, состав твердого раствора КЯ.

Как следует из анализа и моделирования экспериментальных профилей на рисунке 2, в гетеросистеме $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ наблюдается только один энергетический уровень, связанный в квантовой яме. Наличие единственного связанного уровня в КЯ имеет важное значение, например при создании высокоэффективных лазеров, и предлагаемая методика результативно диагностирует это свойство приборов на КЯ.

Важнейший параметр гетероперехода – величина разрыва энергетических зон. Для большинства полупроводниковых гетеропар, за исключением изопериодной системы $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$, она установлена с недостаточной точностью, что обусловлено сложностью ее определения. С помощью предлагаемой системы характеристики квантовых ям на основе самосогласованного решения уравнений Шредингера и Пуассона и подгонки к C-V эксперименту нами получены значения абсолютной величины разрыва зоны проводимости в напряженных КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($0 < x < 0.3$) [3]. Оцениваемая величина погрешности – менее 15 мэВ. Экспериментальная зависимость аппроксимируется выражением

$$\Delta E_C [\text{эВ}] = 0.85x - 0.3x^2. \quad (8)$$

2.4. Профилирование множественных КЯ. Вольт-фарадная характеристика синие-зеленого светоизлучающего диода на InGaN/GaN была представлена на рисунке 1. Три плато, наблюдающиеся на C-V зависимости, соответствуют областям обогащения носителями заряда в отдельных квантовых ямах. Дифференцируя полученную зависимость по формуле (3), получаем профиль концентрации основных носителей заряда в гетероструктуре, изображенный на рисунке 3. Расстояние между пиками примерно постоянно и равно 31 нм. Как известно, типичная толщина квантовой ямы InGaN в современных светодиодах на GaN

составляет 3 нм. Тогда в первом приближении толщина барьеров 28 нм, т.е. в 9 раз больше квантовой ямы. Таким образом, наблюдаемые квантовые ямы являются туннельно не связанными, т.е. изолированными КЯ. Вид концентрационного профиля убедительно свидетельствует в пользу этого вывода: пики практически не накладываются друг на друга.

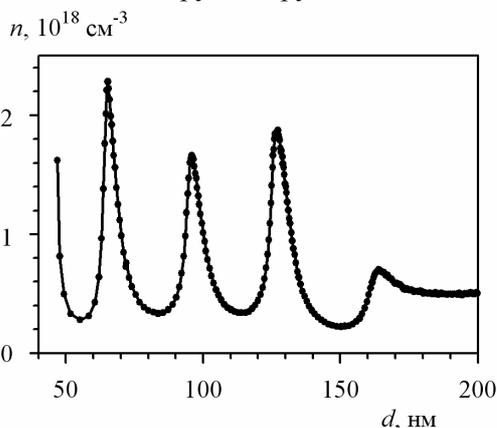


Рисунок 3 – Профиль концентрации носителей заряда в сине-зеленом светодиоде с МКЯ InGaN/GaN, излучающем на длине волны 505 нм

Другой случай туннельно-связанных квантовых ям иллюстрируется на рисунке 4. Здесь концентрационный профиль носителей заряда в активной области, содержащей несколько квантовых ям InGaN/GaN, имеет менее явно выраженные пики с периодом примерно 16 нм. Очевидно, толщина барьеров в данном случае достаточно мала, и волновые функции отдельных КЯ частично перекрываются. Это случай туннельно-связанных квантовых ям.

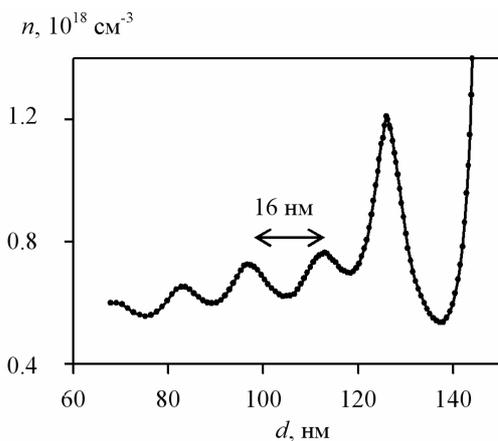


Рисунок 4 – Профиль концентрации носителей заряда в голубом светодиоде с МКЯ InGaN/GaN, излучающем на длине волны 470 нм

3. Емкостная диагностика наноструктур с самоорганизующимися квантовыми точками. Гетероструктуры с квантовыми точками рассматриваются как базовый элемент спинтроники, одноэлектроники и молекулярной электро-

ники. Они выращиваются в настоящее время по механизму Странского – Крастанова. Такая особенность роста самоорганизующихся квантовых точек приводит к существенной неопределенности в энергетическом спектре носителей, локализованных в них. Распределение плотности энергетических состояний (DOS) носителей заряда в структурах с самоорганизующимися КТ отличается от теоретически ожидаемого δ -образного вида и носит статистический характер. В этих условиях существенно возрастает важность контроля параметров массива выращенных КТ.

3.1. Вольт-фарадное профилирование носителей заряда в гетероструктурах с самоорганизующимися КТ InAs/GaAs. *P-n*-гетеропереходы, содержащие слои квантовых точек InAs, выращивались на сильнолегированных подложках n^+ -GaAs методом молекулярно-пучковой эпитаксии или MOCVD-методом. Активная зона размещалась в середине толстого однородно легированного слоя *n*-GaAs и представляла собой один слой квантовых точек или три слоя вертикально связанных КТ, разделенных туннельно-прозрачными барьерами GaAs [1]. Для создания *p-n* перехода сверху наносился слой GaAs *p*-типа. На рисунке 5 приведен типичный профиль концентрации носителей заряда в структуре с самоорганизующимися квантовыми точками InAs/GaAs.

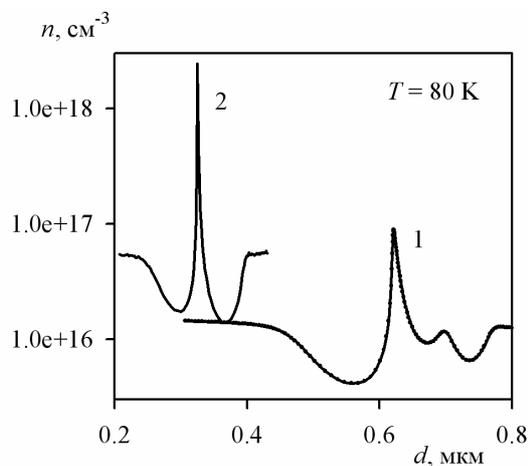


Рисунок 5 – Профиль концентрации носителей заряда в структуре с самоорганизующимися КТ InAs/GaAs (1) в сравнении с квантовой ямой InGaAs/GaAs (2)

В области азотных температур экспериментальные вольт-фарадные характеристики гетероструктур с самоорганизующимися КТ InAs/GaAs, как правило, обнаруживают два характерных плато. Соответствующие им два пика в концентрационной зависимости интерпретируются как принадлежащие основному и возбужденному электронным состояниям в КТ. Другой особенностью концентрационных про-

филей в самоорганизующихся квантовых точках InAs/GaAs является их большая размазанность по сравнению с типичными профилями квантовых ям (кривая 2 на рисунке 5). Это является отражением широкой плотности энергетических состояний в самоорганизующихся квантовых точках.

Интегрируя площадь под концентрационной кривой, можно точно рассчитать заряд в КТ. Для представленной гетероструктуры заряд, аккумулярованный в массиве квантовых точек, равен $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ при $T = 200 \text{ К}$. Сравнивая с данными просвечивающей электронной микроскопии по латеральной плотности КТ, можно определить количество электронов в одной квантовой точке.

3.2. Измерение спектров проводимости самоорганизующихся КТ для определения энергетического спектра носителей заряда. В методе температурной спектроскопии проводимости регистрируется активная часть адмиттанса (проводимость) как функция температуры. Температурное сканирование проводимости образца осуществляется при различных частотах ω тестового сигнала, обеспечивая тем самым разные динамические условия эмиссии носителей с глубокого уровня или массива квантовых точек. Далее, построением графика Аррениуса в координатах $\omega = f(1/T)$ для положений температурных максимумов спектров проводимости определяется энергия активации, характеризующая положение уровней квантования в КТ. Совместный анализ этих двух методик может дать полную информацию о поведении носителей заряда в самоорганизующихся КТ.

Спектры проводимости *p-n*-гетеропереходов с InAs/GaAs квантовыми точками приведены на рисунке 6 для различных приложенных смещений. При больших обратных смещениях ($U_{\text{обр}} > 3 \text{ В}$) в спектрах проводимости наблюдался один широкий пик. С понижением обратного смещения амплитуда сигнала проходила через максимум, и после этого на низкотемпературной стороне спектров появлялся второй пик.

Обнаруженные пики связываются с эмиссией электронов с основного и возбужденного энергетических уровней в КТ. Появление и модификация пиков объясняются тем, что с увеличением обратного смещения электрическое поле, проникая в слой квантовых точек, выталкивает энергетические уровни квантования вверх и уровень электрохимического потенциала пересекает их один за другим, создавая условия для появления резонанса в эквивалентной измерительной цепи [7].

Фактически, вид кривых на рисунке 6 отражает функцию плотности состояний массива

квантовых точек. В явном виде ее можно получить, построив амплитуды спектров проводимости из рисунка 6 как функцию энергии активации E_a (определяется из графика Аррениуса), рисунок 7. Данный график предлагается рассматривать как “наблюдаемую” функцию плотности состояний массива неоднородных квантовых точек InAs/GaAs, модифицированную распределением Ферми-Дирака. В диапазоне энергий $-80 \dots -30 \text{ мэВ}$ наблюдается уширенное возбужденное состояние L_e массива квантовых точек. Глубже него, в интервале энергий $-130 \dots -80 \text{ мэВ}$ залегает основное состояние, менее выраженное вследствие его меньшей емкости. Узкая зона L_2 ассоциируется с эмиссией носителей заряда из квантовой ямы смачивающего слоя InAs. Более подробная дискуссия приводится в [1, 7].

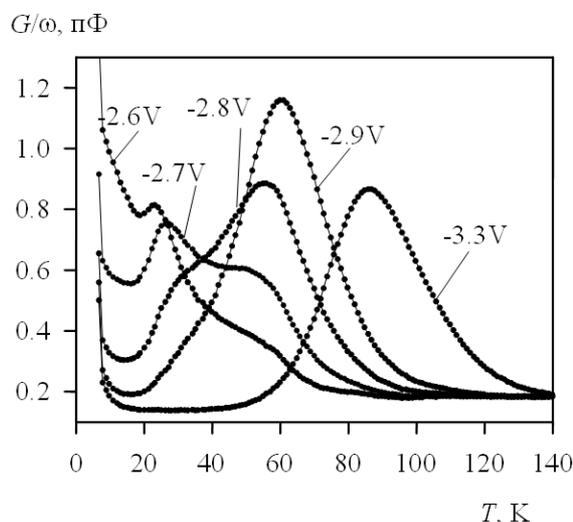


Рисунок 6 – Спектры проводимости *p-n*-гетероструктуры, содержащей массив квантовых точек InAs/GaAs, при различных приложенных смещениях. Тестовая частота 1 МГц

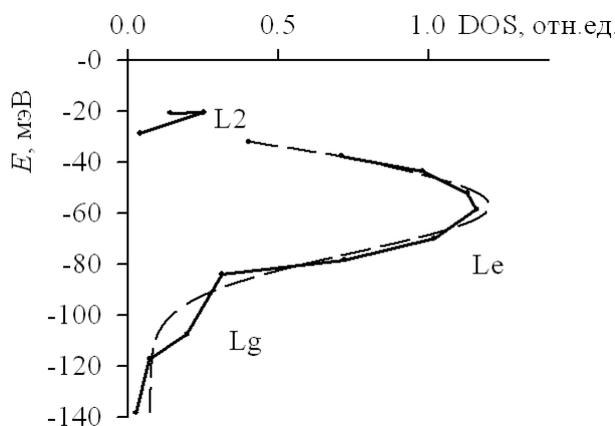


Рисунок 7 – Рассчитанная из спектров проводимости функция плотности энергетических состояний массива самоорганизующихся КТ InAs/GaAs. Пунктир – Гауссова функция с параметрами: $E_m = 57 \text{ мэВ}$, $\sigma = 18.3 \text{ мэВ}$

4. Дельта-легированные слои и смачивающие слои квантовых точек. Современная нанотехнология позволяет выращивать и создавать предельно узкие полупроводниковые слои, кардинально отличающиеся по составу или концентрации от материала матрицы. Стационарное C-V профилирование в случае таких структур будет давать уширенные концентрационные пики типа приведенного на рисунке 5. При анализе таких данных самосогласованным решением уравнений Шредингера и Пуассона не следует ожидать высокой точности определения параметров гетероструктур, поскольку на коротких расстояниях вырастает погрешность приближения эффективной массы.

В то же время спектроскопия проводимости предоставляет богатый материал для анализа и определения параметров таких слоев. На рисунке 8 приведены спектры проводимости *p-n*-гетероструктуры с тремя ультратонкими смачивающими InAs слоями (толщина всего 1.2 моно-слоя!) при различных приложенных смещениях.

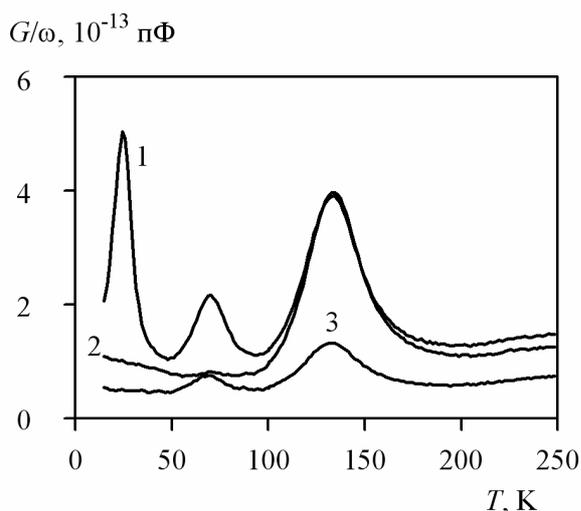


Рисунок 8 – Спектры проводимости *p-n*-гетероструктуры с тремя смачивающими слоями InAs при смещениях, В: 1 -1.6, 2 -1.9, 3 -3.9. $f = 1$ МГц

Наблюдаемая сильная модификация спектров объясняется влиянием проникающего электрического поля в область узких квантовых ям, формирующих смачивающий слой. С изменением величины поля модифицируются энергетические состояния в туннельно связанных слоях InAs, что приводит к сильному изменению темпа эмиссии из смачивающих слоев. Построением графиков Аррениуса возможно найти энергетические характеристики гетероструктуры, в частности энергию активации (подробнее в [1]). В противоположность спектрам проводимости квантовых точек (см. рисунок 6) пики от смачивающего слоя не сдвигаются при изменении приложенного смещения, так как в кванто-

вых ямах, формирующих смачивающий слой, нет размазывания энергетических состояний.

5. Заключение. На конкретных экспериментальных примерах продемонстрировано, что спектроскопия адмиттанса, включающая стационарное вольт-фарадное профилирование и температурные спектры проводимости, является эффективным и чувствительным методом характеристики квантоворазмерных гетерослоев – квантовых ям, квантовых точек, дельта-легированных слоев и смачивающих слоев КТ. С использованием надлежащей математической обработки и моделирования эта методика позволяет с высокой точностью определять все основные параметры наногетероструктур: разрыв энергетических зон, энергетические уровни квантования электронов и дырок в яме, их волновые функции, концентрацию носителей заряда в подзонах квантования, профиль дна зоны проводимости и валентной зоны.

Показано также, что на основе анализа спектров проводимости можно определять вид функции плотности энергетических состояний массива самоорганизующихся квантовых точек.

Библиографический список

1. *Зубков В.И.* Диагностика полупроводниковых наногетероструктур методами спектроскопии адмиттанса. (СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2007). 220 с.
2. *Берман Л.С.* Емкостные методы исследования полупроводников. Л.: Наука, 1972. 104 с.
3. *Zubkov V.I., Melnik M.A., Solomonov A.V., Tsvetlev E.O., Bugge F., Weyers M., Tränkle G.* Determination of band offsets in strained InGaAs/GaAs quantum wells by C-V-profiling and Schrödinger-Poisson self-consistent simulation // *Phys. Rev. B*, v.70, N 7. P.075312 (2004).
4. *Зубков В.И.* Моделирование вольт-фарадных характеристик гетероструктур с квантовыми ямами с помощью самосогласованного решения уравнений Шредингера и Пуассона // *ФТП*, 2006. Т.40, вып.10. С. 1236.
5. *Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А.* Физика низкоразмерных систем. СПб.: Наука, 2001.
6. *Зубков В.И.* Диагностика гетероструктур с квантовыми ямами $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ методом вольт-фарадных характеристик: разрывы зон, уровни квантования, волновые функции // *ФТП*, 2007. Т. 41, вып.3, С. 331.
7. *Zubkov V.I., Kapteyn C.M.A., Solomonov A.V., Bimberg D.* Voltage-capacitance and admittance investigations of electron states in self-organized InAs/GaAs quantum dots // *J. of Physics: Condens. Matter*, 2005, v. 17. P. 2435.