О.А. Милованова, Н.Б. Рыбин, В.Г. Литвинов

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЫВА ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ В НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z} С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ *

В статье проведен анализ экспериментальных данных, полученных методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней для гетероструктур первого типа с квантовыми ямами $ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$. На основе анализа экспериментальных данных рассчитаны величины разрыва разрешенных энергетических зон для $ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$.

гетероструктура, квантовая яма, зонная диаграмма, релаксационная спектроскопия глубоких уровней.

Для управления шириной запрещенной зоны и согласования постоянных решетки соседних слоев в многослойных эпитаксиальных структурах широко применяются трех- и четырехкомпонентные твердые растворы. Периодические гетероструктуры $ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ могут использоваться в качестве активной среды излучающих в синей области спектра лазеров с продольной накачкой сканирующим электронным пучком [1]. Наногетероструктура $ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ имеет конфигурацию зонной диаграммы I типа (рис. 1). Надежные данные о разрывах разрешенных зон в данной структуре отсутствуют.

Твердый раствор $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ может распасться на две фазы разного состава, но с одним параметром решетки. В этом случае фазы будут иметь различную ширину запрещенной зоны и легче обнаруживаться в спектрах люминесценции. И наоборот, возможен вариант, когда две фазы имеют различный период решетки и разный состав, но примерно одинаковую ширину запрещенной зоны. Твердые растворы разного состава, но с одним и тем же значением E_g не могут иметь одинаковую зонную диаграмму, поэтому положения краев зоны проводимости и валентной зоны будут различными в разных фазах.

На рисунке 1 введены следующие обозначения: χ_c – электронное сродство, E_{el} – основной уровень размерного квантования, E_g – ширина запрещенной зоны, ΔE_c – величина разрыва зоны проводимости, ΔE_v – величина разрыва валентной зоны, b и qw – индексы, указывающие соответственно на материал барьерного слоя и слой квантовой ямы.

^{*} Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.



Рис. 1. Энергетическая диаграмма для структуры $ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$

Механизм распада твердого раствора ZnMgSSe еще не установлен [3]. В работе [3] указывается, что распад ZnMgSSe в толстых слоях наблюдается как в образцах, выращенных методом эпитаксии из молекулярных пучков (МПЭ), так и в образцах, полученных методом парофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ПФЭМОС). Однако в напряженных периодических структурах, выращенных методом ПФЭМОС, можно добиться стабилизации кристаллической решетки твердого раствора, но экспериментальному исследованию этой проблемы посвящено не так много работ [2–6].

Состав твердого раствора $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ обычно подбирается таким образом, чтобы получить практически ненапряженные структуры, то есть слои $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ должны быть согласованы по постоянной решетки с ZnS_xSe_{1-x} и с подложкой GaAs.

Описание образцов на основе гетероперехода ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}

Для изучения величин разрывов разрешенных энергетических зон были выбраны три структуры $ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$, выращенные методом МПЭ на подложках полуизолирующего GaAs. Структуры представляли собой набор квантовых ям (КЯ) из слоев ZnSe или ZnS_xSe_{1-x} , погруженных в широкозонную матрицу $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$. Состав слоев $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ был различным

в разных структурах и почти согласован с подложкой GaAs по постоянной решетки [4].

Детали роста структур приведены в работе [4]. Таблица 1 дает более детальное представление об исследованных структурах.

Таблица 1

| № образца | Толщина | | Mamonuat | Uncro | Толщина | | |
|--------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-------|---------|--|--|
| | буферного слоя ZnSe, нм | покровного слоя ZnSe, нм | КЯ | КЯ | КЯ, нм | Барьерного слоя Zn _{1-y} Mg _y S _z Se _{1-z} , нм | |
| 16 | | | ZnSe | 3 | 3; 4; 6 | | |
| 23 | 60 | 6 | ZnSe | 10 | 6 | 160 | |
| 50 | | | ZnS _x Se _{1-x} | 10 | 6 | | |

Параметры исследуемых структур $ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$

Были исследованы также гетероструктуры $ZnSe/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ с тремя квантовыми ямами, выращенными методом ПФЭМОС на подложке *n*+-GaAs (100). Буферный $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$, покровный и барьерные слои имели толщину 73 *нм*. Содержание S и Mg было соответственно 0,21 и 0,14, что обеспечивало хорошее согласование по постоянной решетки с подложкой GaAs и материалом квантовых ям ZnSe. Толщина квантовых ям составляла 8 *нм* [5].

Эксперимент

Исследование процессов эмиссии носителей заряда в гетероструктуре $ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ осуществлялось методом токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ). Для проведения измерений с помощью данного метода были сформированы диодные структуры термическим испарением Ni через маску с отверстиями площадью 0,5 *мм*² и нанесением In на поверхность покровного слоя ZnSe с последующей формовкой индиевых контактов методом разряда конденсатора. Образец помещался в криостат на медную фольгу, изолированную слоем фторопласта-4 толщиной 0,1 *мм* от заземленного столика с нагревательным элементом [4; 5].

Для изучения электрофизических свойств образцов использовался токовый вариант РСГУ (ТРСГУ), поскольку квантово-размерная часть структуры была высокоомной, с удельным сопротивлением не менее 10⁶ *Ом-см*, которое было оценено по начальному участку вольт-амперных характеристик. Спектры-ТРСГУ измерялись в диапазоне температур 100–300 *К*. При более высоких температурах увеличивался ток утечки через образец и реализовать необходимые для осуществления методики ТРСГУ условия малых токов утечки не представлялось возможным [4; 5].

На рисунке 2 представлены спектры ТРСГУ для трех образцов, выращенных методом МПЭ. В низкотемпературной области спектра во всех образцах наблюдается пик E1, энергия активации E_t которого коррелирует с энергетическим расстоянием между линиями излучения квантовых ям и барьерного слоя ΔE_{CL} . Спектры катодолюминесценции указанных структур были измерены ранее [4]. Глубокий уровень E1 связан с эмиссией электронов с основного энергетического уровня квантовой ямы в зону проводимости барьерного слоя.



Puc. 2. Спектры-ТРСГУ трех исследованных структур $ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$

На рисунке 2 сплошной линией изображен также узкий пик, являющийся результатом моделирования ТРСГУ-спектра эмиссии электронов с единственного глубокого уровня, параметры которого соответствуют параметрам глубокого уровня *E1* образца № 16 (табл. 2). Очевидно, что все экспериментальные пики более широкие по сравнению с идеальным случаем. Следовательно, в указанных образцах линия *E1* на ТРСГУ-спектрах связана с эмиссией носителей заряда с нескольких глубоких уровней, незначительно отличающихся энергией активации и сечением захвата. Это связано в свою очередь с разбросом значений ширины запрещенной зоны барьерного слоя в разных местах структуры, где происходит эмиссия электронов из квантовых ям из-за наличия нескольких фаз в барьерном слое. Обнаружить отдельные пики не удалось по причине недостаточного разрешения дискриминатора ТРСГУ-спектрометра по энергии.

Для выяснения особенностей потенциального рельефа вблизи соответствующих квантовых ям $Zn(S)Se/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$, наряду с постоянной времени релаксации, варьировалась также и длительность импульса заполнения t_p . Обнаруженная зависимость амплитуды ТРСГУ-пика от t_p указывает на существование потенциального барьера для захвата электронов в квантовую яму со стороны барьерного слоя $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$. Кинетика захвата может быть представлена, как и в работах [1; 2], в виде

$$S(t_p) = S_{\infty} [l - exp(-c_n t_p)],$$

где $S(t_p)$ – высота ТРСГУ-пика, S_{∞} – высота пика, соответствующая заполнению электронами всех состояний в квантовой яме, t_p – длительность импульса заполнения, $c_n = \sigma vn$ – скорость захвата, σ – сечение захвата, v – средняя тепловая скорость электронов, n – концентрация свободных электронов.

Предполагается, что *n* практически не зависит от температуры, а зависит в данном случае от количества квантов излучения, поглощаемых во время действия импульса заполнения.

Зависимость $ln[1 - S(t_p)/S_{\infty}]$ от t_p исследовалась при различных температурах максимума ТРСГУ-пика, то есть при различных постоянных времени релаксации. В идеальном случае зависимость должна быть линейной. Экспериментальные точки аппроксимировались прямой линией по методу наименьших квадратов. Значение σ [2], при известной концентрации свободных электронов можно вычислить по углу наклона полученных прямых.

Исследуемые структуры состояли из высокоомных полупроводниковых слоев, контакты формировались на покровном слое ZnSe, поэтому возникли сложности с корректным определением концентрации свободных носителей заряда. Несмотря на отсутствие данных о величине *n*, из зависимостей $ln[1 - S(t_p)/S_{\infty}]$ от t_p были определены произведения σn при различных температурах, затем экспериментальная зависимость $n\sigma(T)$ аппроксимировалась выражением [2]

$$n\sigma(T) = n\sigma_{\infty} \exp\left(-\frac{E_{\sigma}}{kT}\right),\tag{1}$$

где σ_{∞} – постоянная, не зависящая от температуры, E_{σ} – высота барьера для захвата электронов, k – постоянная Больцмана. По выражению (1) были определены величины E_{σ} . Параметры E_{σ} , наряду с другими данными по глубоким уровням, представлены в таблице 2.

Таблица 2

| <u>№</u> образца | ΔE_{CL} , мэ B | ГУ | Еь мэВ | о , <i>см</i> ² | $N_t \cdot d, \ cm^{-2}$ | Е _о , мэВ |
|---------------------|--------------------------|----|--------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------|
| 16 | 165 ± 10 | E1 | 153 ± 20 | 1,6.10-14 | 1,3·10 ⁹ | 75 |
| 23 | 445 ± 50 | E1 | 274 ± 20 | 3,2.10-15 | 1,5·10 ⁹ | 87 |
| 50 | 230 ± 40 | E1 | 175 ± 20 | 3,1.10-14 | $1,4.10^{10}$ | 56 |

Параметры глубоких уровней, обнаруженных методом ТРСГУ

Примечание. E_t – энергия активации, σ – сечение захвата, $N_t d$ – слоевая концентрация, E_{σ} – высота барьера для захвата электронов в ловушку, ΔE_{CL} – энергетическое расстояние между линиями излучения квантовых ям и барьерных слоев.

Барьер для захвата электронов в квантовую яму может быть обусловлен наличием пограничного диполя, образованного заряженными дефектами [9]. Появление дефектов, вероятно, происходит из-за нарушения стехиометрии вблизи квантовой ямы. Для уменьшения дефектов, по-видимому, необходимо использовать дополнительные источники молекулярных потоков Zn или Se. Это позволит независимо управлять стехиометрией барьерных слоев и слоев квантовых ям.

Образцы, выращенные методом ПФЭМОС, были исследованы двумя методами: ТРСГУ и ТРСГУ с преобразованием Лапласа (ЛТРСГУ).

На рисунке 3 представлен ТРСГУ-спектр для образца, выращенного методом ПФЭМОС, который измерялся в диапазоне температур 100 – 250 *К*.



Рис. 3. Спектр-ТРСГУ исследуемой структуры, выращенной методом ПФЭМОС

Был выявлен один пик интенсивности, при этом энергия активации составила $170 \pm 20 \text{ мэB}$. Исследование темпов захвата не позволяет говорить о наличии потенциального барьера для захвата электронов в квантовую яму со стороны барьерного слоя $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$.

Спектры ЛТРСГУ измерялись при высоких температурах 300–350 К. С помощью ЛТРСГУ были обнаружены пики интенсивности, соответствующие глубокому уровню с энергией активации 160 <u>+</u> 20 мэВ.

На рисунке 4 представлена зависимость функции спектральной плотности от времени релаксации [5]. Данные пики связаны с эмиссией электронов с основного уровня размерного квантования в квантовой яме, поскольку на контрольном образце с буферным слоем $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ не удалось обнаружить глубокий уровень со сходными параметрами.



Рис. 4. Спектры-ЛТРСГУ $ZnSe/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ структуры

Расчет разрывов разрешенных энергетических зон в структуре ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z} по данным токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней и катодолюминесценции

Для определения величины разрыва зоны проводимости (ΔE_c) по экспериментальным данным ТРСГУ надо вычислить положение основного уровня размерного квантования электронов E_{el} [5]. Результаты расчетов величины E_{el} представлены в таблице 3.

Таблица 3

Значения основного уровня размерного квантования для образцов, выращенных разными методами (*E*_{e1}, мэВ)

| Измеряемая | Метод получения структур и № образца | | | | |
|-------------------------------|--------------------------------------|-----|----|----|--|
| ветичина | ΠΦΡΜΟΓ | МПЭ | | | |
| | ΠΦΞΜΟ | 16 | 23 | 50 | |
| Энергия Е _{еl} , мэВ | ы н33 | 33 | 33 | 33 | |

На спектрах катодолюминесценции образца № 50 присутствует линия излучения, по энергии соответствующая слоям ZnSe. Слои ZnSe образуют более глубокие по энергии ловушки для электронов и дырок, чем слои ZnSSe, поэтому при измерении ТРСГУ-спектров в выбранном диапазоне температур маловероятно получить пик, связанный с эмиссией электронов из квантовой ямы, образованной слоем ZnSSe. Поэтому в таблице 3 для трех образцов вычислены одинаковые величины энергии размерного квантования электронов.

Практически одинаковое значение энергии основного уровня размерного квантования для серии образцов $ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$, выращенных методом МПЭ, объясняется тем, что в этих образцах одинаковое содержание серы (x = 0), кроме образца N_{2} 50 (x = 0,06), но это содержание не оказывает существенного влияния на значение E_{el} . Разницу в значениях E_{el} между образцами, выращенными с помощью методов МПЭ и ПФЭМОС, можно объяснить в основном разницей в толщине квантовых ям.

В таблице 4 сведены данные по рассчитанной величине разрыва зоны проводимости, как $\Delta E_{cPCTV} = E_t \cdot E_{\sigma} + E_{el}$.

Таблица 4

Результирующие данные по разрыву зоны проводимости

| Е, мэВ | ΠΦζ | ЭМОС | МПЭ | | | |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| | ТРСГУ | ЛТРСГУ | 16 | 23 | 50 | |
| $\Delta E_{cPC\Gamma Y}$ | 191±20 | 181±20 | 110±30 | 220±30 | 152±30 | |

На рисунке 5 сопоставлены величины разрыва зоны проводимости и величины энергий запрещенных зон слоев $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ в образцах № 16–50. Предполагается, что энергия связи свободного экситона составляет около 20 *мэВ*, что типично для селенида цинка.



Рис. 5. Зависимость величины разрыва зоны проводимости в гетероструктуре $ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ от ширины запрещенной зоны $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$

Как видно из рисунка 5, экспериментальные точки очень хорошо «ложатся» на прямую линию. Полученные данные о величинах разрыва зоны проводимости можно использовать для уточнения величины электронного сродства четырехкомпонентного твердого раствора $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$, поскольку эти данные, необходимые для проведения параметров зонных диаграмм по правилу электронного сродства и энергий излучательных переходов, в литературе отсутствуют. Сродство к электрону находится следующим образом. Нам известно, что сродство к электрону ZnSe служит материалом квантовых ям. Кроме этого, известно энергетическое расстояние от основного уровня размерного квантования до края зоны проводимости (это измеренная методом ТРСГУ энергия активации процесса эмиссии электронов из квантовых ям). Поэтому сродство к электрону твердого раствора $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ найдем как $\chi_{ZnMgSSe} = \chi_{ZnSe} - E_t + E_{\sigma} - E_{el}$. На рисунке 6 представлена зависимость сродства к электрону твердого раствора от его ширины запрещенной зоны.



Рис. 6. Зависимость сродства к электрону от ширины запрещенной зоны в твердом растворе Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}, содержание компонентов в котором выбирается исходя из согласования по постоянной решетки с GaAs

Заключение

В работе представлены результаты исследования величины разрыва зоны проводимости в гетероструктурах с одиночной и множественной квантовой ямой ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}, имеющих конфигурацию зонной диаграммы первого типа, с различными параметрами квантово-размерной части структуры.

Для четырехкомпонентного состава $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ неизвестны многие параметры, в частности значение электронного сродства. При расчете величины разрыва разрешенных энергетических зон в $ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$ можно использовать значение электронного сродства, ширину запрещенной зоны для $Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$, полученные нами на основе анализа экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берман, Л.С. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках [Текст] / Л.С. Берман, А.А. Лебедев. – Л. : Наука, 1981. – 176 с.

2. Денисов, А.А. Релаксационная спектроскопия глубоких уровней [Текст] / А.А. Денисов, В.Н. Лактюшкин, Ю.Г. Садофьев // Обзоры по электронной технике. – 1985. – Сер. 7. – Вып. 15/1141. – 52 с.

3. Казаков, И.П. Наноструктура на основе ZnSe/ZnMgSSe для лазерной электронно-лучевой трубки в синей области спектра [Текст] / И.П. Казаков [и др.] // Квантовая электроника. – 2007. – Т. 37. – № 9. – С. 857–862.

4. Козловский, В.И. Электрофизические свойства и катодолюминесценция структур ZnSe/ZnMgSSe [Текст] / В.И. Козловский [и др.] // Вестник Рязанской радиотехнической академии. – 2005. – Вып. 16. – С. 79–84.

5. Литвинов, В.Г. Исследование электрофизических свойств ZnSe/ZnMgSSe наноструктуры методами катодолюминесценции и релаксационной спектроскопии глубоких уровней совместно с атомно-силовой микроскопией [Текст] / В.Г. Литвинов, О.А. Милованова // Сб. тр. II Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы». – Рязань : РГРТУ, 2009. – С. 115–118.

6. Basov, N.G. Laser cathode-ray tubes using multilayer heterostructures [Text] / N.G. Basov [et al.] // Laser Physics. – 1996. – Vol. 6. – P. 608–611.

7. Litvinov, V.G. Deep-level transient spectroscopy and cathodoluminescence of the CdSe/ZnSe QD structures grown on GaAs (100) by MBE [Text] / V.G. Litvinov, V.I. Kozlovsky, Yu.G. Sadofyev // Phys. Stat. Sol. (b). – 2002. – Vol. 229. – N 1. – P. 513–517.

O.A. Milovanova, N.B. Rybin, V.G. Litvinov

CONDUCTION BAND OFFSET INVESTIGATION IN THE ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z} MQW NANOHETEROSTRUCTURES

In the article the analysis of the experimental data, obtained by transient spectroscopy of deep levels for the first type of heterostructures with quantum wells $ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$, was carried out. On the base of analysis of the experimental data the values of the allowed energy bands gap for $ZnS_xSe_{1-x}/Zn_{1-y}Mg_yS_zSe_{1-z}$, were calculated.

heterostructure, quantum well, band diagram, deep level transient spectroscopy.