

Правило Мейера-Нельделя в процессах термоэмиссии и захвата дырок в квантовых точках Ge/Si

А. И. Якимов¹⁾, А. В. Двуреченский, А. И. Никифоров, Г. Ю. Михалев⁺

Институт физики полупроводников Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

⁺Новосибирский государственный университет, 620090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 16 июня 2004 г.

После переработки 19 июля 2004 г.

Методом спектроскопии комплексной проводимости (адмиттанса) определены скорости термоэмиссии и сечения захвата дырок на связанные состояния в квантовых точках Ge в Si. Обнаружено, что величины сечений захвата и энергии активации темпа эмиссии связаны между собой правилом Мейера-Нельделя с характерной энергией 27 ± 3 мэВ, не зависящей от размера квантовых точек. Установлено, что сечение захвата меняется с температурой по активационному закону. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о едином многофононном механизме происходящих активационных процессов перехода дырок из квантовых точек Ge в валентную зону Si и их обратного захвата.

PACS: 73.20.Mf, 73.50.Pz

Процессы генерации и рекомбинации носителей заряда в гетероструктурах с квантовыми точками (КТ) лежат в основе функционирования нового поколения приборов, таких как лазеры и фотодетекторы, принцип действия которых основан на квантовых эффектах в системах предельно низкой размерности. При эмиссии электронов из связанных состояний в разрешенную зону может поглощаться энергия, а при захвате носителя заряда из разрешенной зоны на связанные состояния в КТ энергия должна выделяться. Основной вопрос заключается в том, откуда берется эта энергия, каким возбуждением и по какому механизму она передается. Например, захват на локальные уровни, связанные с примесными центрами и дефектами в полупроводниках, может контролироваться либо оже-процессами, либо испусканием в одном акте большого числа фононов, либо с помощью каскадного механизма через промежуточные состояния (см. [1] и ссылки там же). В настоящей работе методом спектроскопии адмиттанса определены сечения захвата и скорости термической эмиссии дырок из связанных состояний в слоях квантовых точек Ge/Si в состоянии сплошного спектра. Сделан вывод о том, что процессы термической ионизации КТ и захвата дырок в точки носят многофононный характер.

Образцы выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках p^+ -Si с ориентацией (001) и удельным сопротивлением 0.005 Ом·см, легированных бором до концентрации $\sim 10^{19}$ см⁻³. Слой

Ge с различной толщиной покрытия d_{eff} ($d_{\text{eff}} = 0, 6, 8$ и 10 монослоев (МС), $1 \text{ МС} = 1.4 \text{ \AA}$) эпитаксиально вводился внутрь слоя p -Si (концентрация бора в слое $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³, толщина слоя 0.7 мкм) на расстоянии 0.4 мкм от подложки. Формирование диодов Шоттки завершалось напылением в вакууме пленки Ti на поверхность образцов. Площадь титанового контакта составляла $4.4 \cdot 10^{-3}$ см². Судя по картине дифракции быстрых электронов от поверхности островковой пленки Ge ($d_{\text{eff}} = 6, 8$ и 10 МС), формирующиеся германиевые нанокластеры имели форму пирамид. Исследования структуры с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии показали, что средние размеры основания нанокластеров Ge в плоскости роста составляли 8 нм для $d_{\text{eff}} = 6$ МС, 10 нм для $d_{\text{eff}} = 8$ МС и 15 нм для $d_{\text{eff}} = 10$ МС. Отношение высоты к длине основания составляет примерно 1:10. Слоевая плотность нанокластеров $(3-4) \cdot 10^{11}$ см⁻².

Измерения комплексной проводимости осуществлялись с помощью моста Fluke PM6306 RCL Meter в диапазоне частот 10–300 кГц и температур 77–300 К. Амплитуда переменной составляющей приложенного напряжения составляла 25 мэВ.

По аналогии с глубокими уровнями в полупроводниках [2, 3], принцип спектроскопии адмиттанса структур с квантовыми точками основан на измерении комплексной проводимости системы, возникающей при перезарядке КТ вследствие эмиссии носителей заряда из КТ в разрешенные зоны и их захвате на локализованные состояния в КТ. Рассмотрим эту ситуацию на примере диода Шоттки Ti/ p -Si/ p^+ -

¹⁾e-mail: yakimov@isp.nsc.ru

Si с введенным в p -Si базовую область слоем квантовых точек Ge (рис.1). При изменении обратного сме-

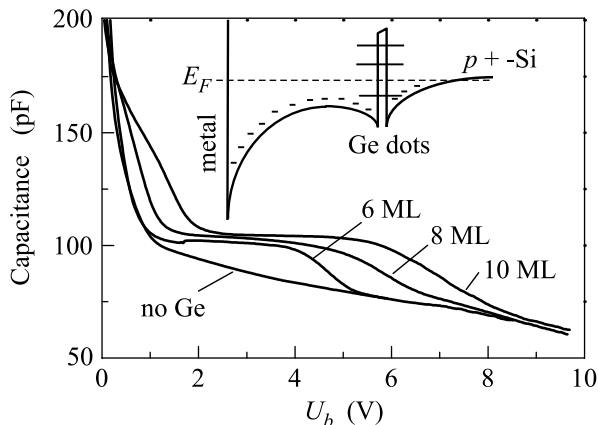


Рис.1. Зависимости емкости от обратного смещения в образцах с различной толщиной осажденного слоя Ge, измеренные при комнатной температуре на частоте $f = 100$ кГц. Толщины Ge указаны в монослоях. На вставке показан профиль валентной зоны Si диода Шоттки с встроенным в базу слоем квантовых точек Ge

щения U_b (положительный потенциал на Ti контакте и отрицательный на подложке p^+ -Si) энергетические уровни дырок в КТ Ge смещаются относительно уровня Ферми E_F в слое p^+ -Si, что приводит к изменению фактора заполнения точек дырками. Переменная составляющая приложенного к диоду напряжения в течение первого полупериода стимулирует эмиссию дырок с уровней, находящихся вблизи E_F , в валентную зону Si, а в течение второго полупериода – захват дырок на связанные состояния в КТ. Согласно принципу детального баланса, темп термической эмиссии дается выражением [2, 3]

$$e_n(T) = (1/g_t)\sigma_p(T)\langle v_{th} \rangle N_v \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где g_t – фактор вырождения, σ_p – эффективное сечение захвата дырок в КТ, $\langle v_{th} \rangle$ – средняя тепловая скорость дырок, N_v – эффективная плотность состояний в валентной зоне Si, E_i – уровень энергии дырки в КТ Ge, отсчитанный от потолка валентной зоны Si, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. В общем случае сечение захвата может зависеть от температуры по активационному закону [1, 4–6] $\sigma_p(T) = \sigma_{p0} \exp(-E_\sigma/k_B T)$. С учетом этого обстоятельства, а также, приняв во внимание, что $N_v = 2(2\pi m^* k_B T/h^2)^{3/2}$, $\langle v_{th} \rangle = (8k_B T/\pi m^*)^{1/2}$, где

m^* – эффективная масса плотности состояний, h – постоянная Планка, можем написать

$$e_n(T) = \frac{16\pi m^* k_B^2}{g_t h^3} \sigma_{p0} T^2 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где $E_a = E_i + E_\sigma$. В эксперименте измеряется зависимость проводимости G от температуры при фиксированной величине обратного смещения U_b и частоты зондирующего переменного напряжения f . Динамическая проводимость, связанная с перезарядкой квантовых точек, должна иметь максимальное значение при температуре T_m , удовлетворяющей условию [7]

$$e_n(T_m) \simeq \omega/2, \quad (3)$$

где $\omega = 2\pi f$. В области меньших температур, когда $e_n(T) \ll \omega$, дырки “заморожены” на уровнях в КТ, поэтому проводимость мала. При больших температурах соответствующие дырочные уровни опустошены и не принимают участия в проводимости, поэтому G опять стремится к нулю. Определив в эксперименте T_m при разных фиксированных частотах ω , мы можем найти температурную зависимость скорости термоэмиссии $e_n(T_m)$, а затем, строя зависимости $\ln(e_n/T_m^2)$ от T_m^{-1} , согласно выражению (2), определить энергию активации E_a и предэкспоненциальный множитель для сечения захвата σ_{p0} .

На рис.1 представлены вольт-фарадные ($C-V$) характеристики образцов с различной толщиной осажденного слоя Ge d_{eff} . Измерения проводились при комнатной температуре на частоте $f = 100$ кГц. Зависимость емкости от обратного смещения для образца, не содержащего Ge, не обладает никакими особенностями и имеет вид обычной $C-V$ характеристики для контакта Шоттки с полупроводником p -типа. В образцах с КТ Ge на вольт-фарадных кривых появляются характерные ступени, связанные с включением дополнительной емкости, которая обусловлена изменением заряда в слое квантовых точек [8–10]. При нулевом смещении КТ аккумулируют дырки и заряжены положительно. При $U_b > 4$ В для $d_{\text{eff}} = 6$ МС, $U_b > 5$ В для $d_{\text{eff}} = 8$ МС и $U_b > 6$ В для $d_{\text{eff}} = 10$ МС КТ освобождаются от дырок и становятся нейтральными.

На рис.2 показаны зависимости проводимости, нормированной на частоту, от температуры в различных образцах. Кривые были измерены при $U_b = 2$ В и $f = 50$ кГц. Как и в случае $C-V$ -характеристик, проводимость образца без КТ Ge не имеет никаких особенностей. Для диодов Шоттки с квантовыми точками на зависимостях $G(T)$ появляются максимумы, которые смещаются в сторону больших температур

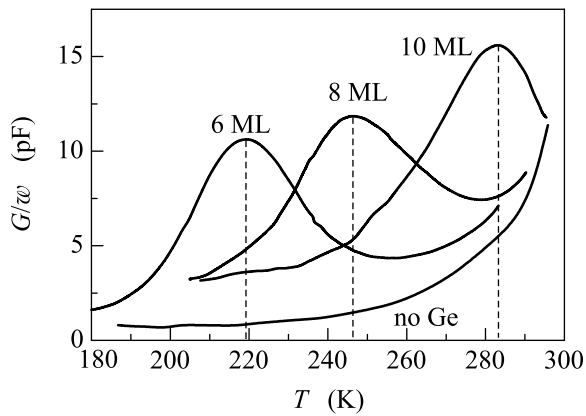


Рис.2. Зависимости активной части адмиттанса от температуры в образцах с различной толщиной осажденного слоя Ge, измеренные при $U_b = 2$ В на частоте $f = 50$ кГц

при увеличении размеров КТ Ge. Перепишем формулу (2) в виде

$$T_m = \frac{E_i + E_\sigma}{k_B \ln(T_m^2 A / e_n(T_m))}, \quad (4)$$

где $A = 16\pi m^* k_B^2 \sigma_{p0} / g_i h^3$. Из (4) видно, что рост температуры T_m , при которой проводимость имеет максимум, можно объяснить либо заглублением дырочных уровней в КТ E_i при увеличении размера точек (увеличении d_{eff}), либо уменьшением сечения захвата. Забегая вперед и отсылая читателя к рис.5 и 6, сразу же отметим, что работают оба этих фактора.

На рис.3 показаны температурные зависимости проводимости образца с $d_{\text{eff}} = 6$ МС. Похожие кривые были получены и для образцов с другой толщиной Ge. Качественно объяснить поведение $G(T)$ можно следующим образом. При фиксированном смещении U_b происходит перезарядка уровня дырки в КТ, совпадающего с уровнем Ферми в подложке p^+ -Si. Темп эмиссии дырок с данного уровня уменьшается при понижении температуры, поэтому с уменьшением частоты зондирующего напряжения условие максимума проводимости (3) достигается при меньших температурах (рис.3а).

При увеличении обратного смещения в процессах проводимости начинают принимать участие дырки, локализованные на все более глубоких уровнях в КТ, для которых условие (3) при фиксированной частоте выполняется при больших температурах. По этой причине с ростом U_b максимум проводимости на рис.3б сдвигается в сторону больших температур. При $U_b > 4$ В квантовые точки Ge полностью опустошаются и максимум $G(T)$, связанный с перезарядкой КТ, исчезает. При таких же напряжениях наблю-

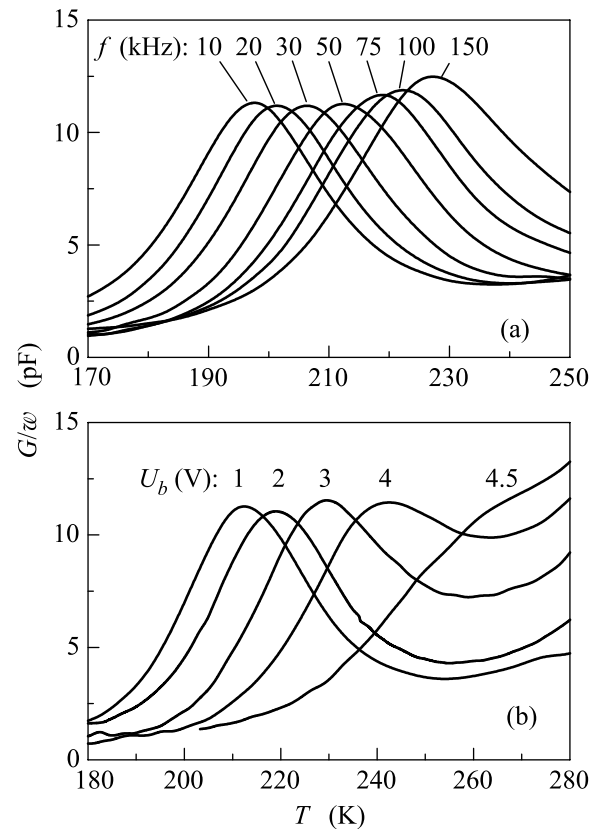


Рис.3. Температурные зависимости проводимости образца с толщиной слоя осажденного Ge $d_{\text{eff}} = 6$ МС при: (а) фиксированном обратном смещении $U_b = 1$ В и разных частотах зондирующего напряжения и (б) фиксированной частоте $f = 50$ кГц и различном смещении

дается окончание ступеньки на C-V-характеристике этого же образца (рис.1).

На рис.4 показаны типичные зависимости $e_n / T_m^2 (T_m^{-1})$ для $d_{\text{eff}} = 8$ МС, построенные в полупрологарифмических координатах. Из угла наклона аппроксимирующих прямых линий были найдены энергии активации темпа эмиссии дырок E_a , а по точке пересечения с осью ординат – предэкспоненциальный множитель сечения захвата σ_{p0} . Полученные таким образом величины E_a приведены на рис.5. Необходимо отметить два обстоятельства. Во-первых, энергия активации имеет тенденцию меняться дискретным образом при варьировании обратного смещения. Особенно наглядно это видно для образца с $d_{\text{eff}} = 8$ МС. Причиной такого поведения, по-видимому, является дискретный спектр дырок в КТ Ge. Во-вторых, величина E_a для всех образцов превышает известные теоретические и экспериментальные значения энергетических уровней дырок в КТ Ge таких размеров. Так, например, энергия дырки в основном состоянии в

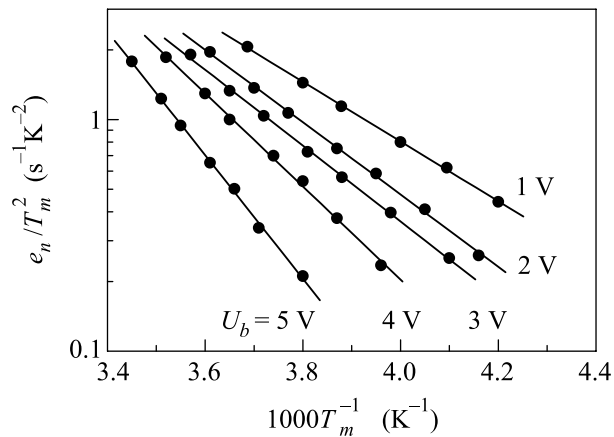


Рис.4. Температурные зависимости скорости эмиссии, нормированной на квадрат температуры e_n/T_m^2 , для образца с $d_{\text{eff}} = 8$ МС, построенные в координатах Арениуса для различного обратного смещения

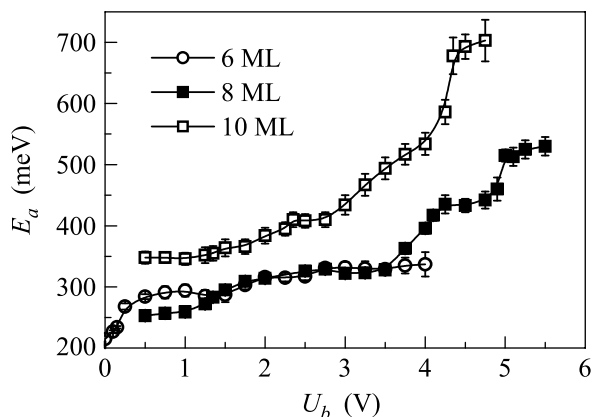


Рис.5. Зависимости энергии активации скорости эмиссии дырок из квантовых точек Ge в валентную зону Si для образцов с различной толщиной осажденного слоя Ge от обратного смещения

квантовых точек Ge с латеральным размером 15 нм ($d_{\text{eff}} = 10$ МС) имеет величину ≈ 400 мэВ [11–14], тогда как максимальное значение энергии активации скорости эмиссии ≈ 700 мэВ. Это означает, что $E_\sigma \approx 300$ мэВ, то есть сечение захвата меняется с температурой по активационному закону. Ранее такие же (~ 300 мэВ) величины E_σ были измерены в структурах с КТ InAs/GaAs методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS – Deep Level Transient Spectroscopy) [5]. Согласно существующим теоретическим представлениям [1, 4], сильная (активационная) зависимость сечения захвата от температуры является признаком многофононного механизма захвата. В рамках этой модели тепловые колебания решетки приводят к флуктуациям глубины и ширины потенциальной ямы и, следовательно, к изменению положения энергетического

уровня электрона в этой яме. Существует конечная вероятность того, что флуктуирующий уровень окажется в области сплошного спектра разрешенной зоны и на него перейдет свободный электрон. Затем колебательное возбуждение системы рассеивается по всему кристаллу. При этом энергия активации процесса захвата является минимальной энергией возбуждения такой конфигурации решетки, которая обеспечивает попадание локального уровня в зону делокализованных состояний.

Наиболее важным результатом этой работы является обнаружение связи между сечением захвата и энергией активации скорости эмиссии, подчиняющейся правилу Мейера–Нельделя. Соотношение Мейера–Нельделя, установленное для проводимости порошкообразных полупроводников [15], представляет собой экспоненциальную связь между энергией активации термически активированного процесса E_a и предэкспоненциальным множителем того же самого процесса ν_0 : $\nu_0 = \nu_{00} \exp(E_a/E_0)$. Это соотношение выполняется в самых разных явлениях широкого круга систем, например для отжига метастабильных дефектов в a-Si:H [16], проводимости в a-Si:H [17], сплавах a-Si:Me [18], пористом Si [19] и фуллеренах [20], для темпов выброса электронов с ловушек, связанных с дефектами в двойных и тройных сплавах [21].

На рис.6 приведены экспериментальные величины σ_{p0} , соответствующие различным E_a . Соотно-

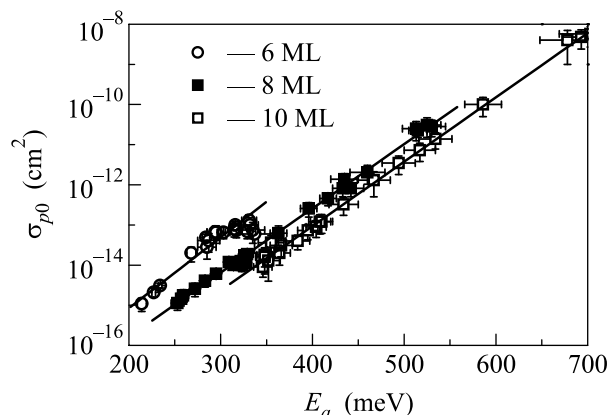


Рис.6. Зависимость сечения захвата σ_{p0} от энергии активации эмиссии дырок из квантовых точек Ge в валентную зону Si, демонстрирующая выполнение правила Мейера–Нельделя для образцов с различной толщиной осажденного слоя Ge

шение Мейера – Нельделя $\sigma_{p0} = \sigma_{00} \exp(E_a/E_0)$ выполняется на протяжении 7 порядков изменения σ_{p0} . Величина σ_{00} уменьшается с ростом d_{eff} , принимая значения $(2.9 \pm 1.4) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$, $(1.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$,

$(4.1 \pm 1.7) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ для $d_{\text{эфф}} = 6 \text{ МС}$, 8 МС и 10 МС соответственно, однако характерная энергия E_0 , определенная из наклона зависимостей $\sigma_{p0}(E_a)$, не зависит от размера КТ (от $d_{\text{эфф}}$) и имеет для всех образцов с квантовыми точками одну и ту же величину $E_0 = 27 \pm 3 \text{ мэВ}$.

Большинство механизмов, таких как, например, дисперсионный транспорт [16], статистический сдвиг уровня Ферми и температурный сдвиг порогов протекания [22, 23], релаксация, контролируемая дефектами [24], с помощью которых объясняют существование соотношения Мейера–Нельделя в широком классе неупорядоченных систем, требуют экспоненциального распределения энергий ловушек [25] или высот потенциальных барьеров в системе [24]. Поскольку плотность состояний в КТ является осциллирующей функцией энергии, а не экспоненциальной, то в нашем случае эти механизмы не работают. Также в рамках этих моделей очень трудно объяснить, почему энергия E_0 не зависит от $d_{\text{эфф}}$. Кроме того, изменение параметра σ_{00} при сохранении величины E_a противоречит выводам работ [24, 25].

На наш взгляд, более адекватно описать полученные нами экспериментальные результаты можно с помощью механизма многочастичных возбуждений, предложенного в работах [26–28]. В этом случае правило Мейера–Нельделя является естественным следствием линейной связи между свободной энергией, энтальпией и энтропией системы многих квазичастиц. Если такими возбуждениями являются фононы, что, по-видимому, оправдано для исследуемой системы, то $E_0 = E_{ph}/\ln N$, где E_{ph} – энергия фонона, N – число фононов, принимающих участие в термически активированном процессе [27]. Таким образом, с точностью до логарифмической поправки характерная энергия E_0 есть ни что иное как энергия фонона. Энергия оптического фонона в Ge равна 38 мэВ и слабо зависит от размера КТ, если этот размер много больше межатомного расстояния. Эта величина действительно близка к экспериментальному значению $E_0 = 27 \text{ мэВ}$. Воспользовавшись соотношением между E_0 и E_{ph} , получаем вполне разумную оценку $N = 4$.

Таким образом, оба процесса в слоях квантовых точек Ge/Si – эмиссия дырок из КТ и их захват в точки – удается описать в терминах одного и того же многофононного механизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 03-02-16526) и программы Президента Российской Федерации по поддержке молодых ученых – докторов наук (грант # МД-28-2003-02).

1. В. Н. Абакумов, В. И. Перель, И. Н. Ясиевич, *Безизлучательная рекомбинация в полупроводниках*, С.-Петербург: Издательство “Петербургский институт ядерной физики РАН”, 1979.
2. D. V. Lang, J. Appl. Phys. **45**, 3023 (1974).
3. K. Dmowski, B. Lepley, E. Losson, and M. El Bouabdellati, J. Appl. Phys. **74**, 3936 (1993).
4. C. H. Henry and D. V. Lang, Phys. Rev. **B15**, 989 (1977).
5. H. L. Wang, F. H. Yang, S. L. Feng et al., Phys. Rev. **B61**, 5530 (2000).
6. N. P. Stepina, R. Beyer, A. I. Yakimov et al., Phys. Low-Dim. Struct. **11/12**, 261 (2001).
7. W.-H. Chang, W. Y. Chen, M. C. Cheng et al., Phys. Rev. **B64**, 125315 (2001).
8. П. Н. Брунков, С. Г. Конников, В. М. Устинов и др., ФТП **30**, 924 (1996).
9. P. N. Brunkov, A. Polimeni, S. T. Stoddart et al., Appl. Phys. Lett. **73**, 1092 (1998).
10. A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, and O. P. Pchelyakov, Phys. Low-Dim. Struct. **3–4**, 99 (1999).
11. A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, Yu. Yu. Proskuryakov et al., Appl. Phys. Lett. **75**, 1413 (1999).
12. A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, V. V. Kirienko et al., Phys. Rev. **B61**, 10 868 (2000).
13. A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, and Yu. Yu. Proskuryakov, J. Appl. Phys. **89**, 5676 (2001).
14. A. V. Dvurechenskii, A. V. Nenashev, and A. I. Yakimov, Nanotechnology **13**, 75 (2002).
15. W. Meyer and H. Neldel, Z. Tech. Phys. **B12**, 588 (1937).
16. W. B. Jackson, Phys. Rev. **38**, 3595 (1988).
17. W. E. Spear, D. Allan, P. Le Comber, and A. Ghaith, Phil. Mag. **B41**, 419 (1980).
18. M. Yamaguchi, J. Non-Cryst. Solids **77/78**, 535 (1985).
19. Y. Lubianiker and I. Balberg, Phys. Rev. Lett. **78**, 2433 (1997).
20. J. C. Wang and Y. F. Chen, Appl. Phys. Lett. **73**, 948 (1998).
21. K. L. Narasimhan and B. M. Arota, Solid State Commun. **55**, 615 (1985).
22. W. Rehm, R. Fischer, J. Stuke, and H. Wagner, Physica Status Solidi **b78**, 539 (1977).
23. F. Djamdji and P. G. Le Comber, Phil. Mag. **B56**, 31 (1987).
24. R. S. Crandall, Phys. Rev. **43**, 4057 (1991).
25. Y. F. Chen and S. F. Huang, Phys. Rev. **44**, 13775 (1991).
26. A. Yelon and B. Movaghar, Phys. Rev. Lett. **65**, 618 (1990).
27. A. Yelon, B. Movaghar, and H. M. Branz, Phys. Rev. **B46**, 12244 (1992).
28. G. Boisvert, L. J. Lewis, and A. Yelon, Phys. Rev. Lett. **75**, 469 (1995).