# Исследование эффекта Штарка на экситонах в квантовой яме InGaAs/GaAs методом фотоэлектрической спектроскопии в системе полупроводник/электролит

## И.А.Карпович<sup>1</sup>, А.П.Горшков, Н.В.Байдусь

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского проспект Гагарина 23, Нижний Новгород 603950, Россия

Методом спектроскопии поверхностной фотоэдс в системе полупроводник/электролит исследован эффект Штарка на экситонах в квантовой яме InGaAs/GaAs (quantum-confined Stark effect) в поперечном электрическом поле поверхностного барьера. Результаты согласуются с полученными ранее данными исследований влияния электрического поля на край оптического поглощения многоямных структур и сверхрешеток, встроенных в ріп–диоды. Выяснены некоторые условия получения экситонных линий на фотоэлектрических спектрах гетероструктур, выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Показана возможность создания оптических модуляторов лазерного излучения на одноямных гетероструктурах с использованием явления многократного внутреннего отражения.

#### 1. Введение

Эффект Штарка на линиях экситонного поглощения квантовых ям (КЯ) Al(In)GaAs/GaAs (quantum-confined Stark effect [1]) исследовался в [1–4]. Он представляет практический интерес в связи с созданием быстродействующих оптических затворов и модуляторов для области спектра 0,85 – 1,1 мкм. Обычно исследования этого эффекта проводятся методом измерения оптического поглощения многоямной структуры или сверхрешетки с числом КЯ порядка 100, чтобы обеспечить достаточную величину оптического поглощения на КЯ и глубину его модуляции. Для изменения напряженности поля в КЯ структура встраивается в pin-диод или используется как резистор.

В связи с тем, что изготовление таких структур с высоко однородными по ширине и химическому составу КЯ представляет определенную сложность, при отработке технологии и определении оптимальных параметров этих структур для заданной длины волны излучения целесообразно проводить предварительные исследования эффекта Штарка на одноямных структурах. Исследование таких структур представляет и самостоятельный интерес, так как открывает некоторые новые возможности постановки эксперимента и создания оптических модуляторов. Поскольку прямые измерения коэффициента поглощения одной КЯ из-за малой его величины (~1%) чрезвычайно затруднены, в качестве меры поглощения можно использовать фотоэлектрическую чувствительность (ФЭЧ) структуры в области поглощения КЯ, которая при определенных условиях пропорциональна коэффициенту поглощения. В [1] установлено, что спектр ФЭЧ ріп-диода на многоямной структуре практически повторяет спектр ее оптического поглощения. В данной работе пока-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Тел.: +7-8312-65-69-67; E-mail: karpovich@phys.unn.ru

зано, что исследования квантово-размерного эффекта Штарка методами фотоэлектрической спектроскопии могут быть проведены на гетероструктурах с одной КЯ, и для изменения напряженности поля в окрестности КЯ удобно использовать систему полупроводник/электролит. Показана также возможность создания модуляторов лазерного излучения на одноямных структурах при использовании явления многократного внутреннего отражения.

#### 2. Методика эксперимента

В отличие от исследовавшихся ранее многоямных структур, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, в данной работе исследовались гетероструктуры с одной КЯ (ГКЯ) GaAs/InGaAs, полученные методом газофазной эпитаксии при атмосферном давлении с использованием металлорганических соединений Ga и In и арсина (метод ГФЭ МОС). На поверхности полуизолирующего GaAs (100) с разориентацией на 3<sup>0</sup> в направлении [110] при температуре 600 <sup>0</sup>С выращивали легированный оловом буферный слой n-GaAs (n~10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>) толщиной 0,7 мкм, затем выращивался слой КЯ In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As (x~0,2) шириной 8 нм. Были получены три типа структур: а) структуры с поверхностной КЯ (ПКЯ), в которых слой КЯ не заращивался покровным слоем; б) структуры с тонким покровным слоем (25 нм), в которых КЯ располагалась в области пространственного заряда (ОПЗ) поверхностного барьера, т.е. находилась в сильном электрическом поле, почти таком же, как в ПКЯ; с) структуры с относительно толстым покровным слоем (0,5 мкм), в которых КЯ располагалась в квазинейтральной области (КНО) структуры, т.е. в отсутствие поля.

Методика исследования спектров ФЭЧ в системе полупроводник/электролит описана в [5]. На поверхности образца собиралась миниатюрная электролитическая ячейка площадью ~20 мм<sup>2</sup> с объемом электролита ~50 мм<sup>3</sup>. Электродом сравнения служила погруженная в электролит Рt проволока. В качестве электролита обычно использовался 1М раствор KCl в смеси с глицерином в соотношении 1:1. Конструкция ячейки позволяла освещать ГКЯ как через электролит, так и через подложку.

Поверхностная фотоэдс на контакте полупроводник/электролит (ФПЭ) измерялась в малосигнальном режиме при модулированном монохроматическом освещении с частотой ~200 Гц с синхронным детектированием сигнала. При построении спектра ФПЭ, то есть спектра ФЭЧ, сигнал ФПЭ  $V_{ph}(hv)$  делился на интенсивность падающего монохроматического излучения L(hv).

При исследовании влияния поперечного электрического поля на спектры фоточувствительности ГКЯ служила анодом электролитической ячейки, а Pt электрод – катодом. При анодной поляризации ГКЯ высота и ширина приповерхностного барьера в GaAs на границе с электролитом увеличивается с приложенным смещением и, следовательно, возрастает напряженность поля на заданном расстоянии от поверхности. Как будет видно дальше, при достаточно большом приложенном напряжении и в КЯ, первоначально расположенной в КНО, удается создать достаточно сильное поле. Ранее было показано [5], что при анодной поляризации полупроводника вольтамперная характеристика ячейки аналогична характеристике обратносмещенного диода Шоттки (с насыщением обратного тока) и плотность тока соответствует высоте барьера в GaAs на границе с электролитом  $\phi_0 \approx 0, 6$  эВ, которую

можно ожидать при обычном закреплении уровня Ферми на поверхности GaAs. Это значение  $\phi_0$  и измеренные значения концентрации носителей  $n_0$  использовались при расчете напряженности поля в КЯ при разном удалении ее от поверхности. При этом предполагалось, что все приложенное анодное смещение падает на барьере в ГКЯ, и использовалась стандартная модель барьера Шоттки.

#### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

#### 3.1. Общая характеристика спектров фоточувствительности

Спектры ФПЭ трех типов структур, снятые без приложения внешнего напряжения, приведены на рис. 1. На всех спектрах полоса ФЭЧ при hv>1,2 эВ связана с КЯ.

Для структур с ПКЯ и с КЯ в ОПЗ (кривые 1, 2) значения ФЭЧ в глубине полосы практически совпадают, однако интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) ПКЯ при 77 К была на два порядка меньше, чем у КЯ, зарощенной тонким покровным слоем. Меньшая чувствительность к дефектам ФПЭ по сравнению с ФЛ связана с тем, что для КЯ, находящейся в достаточно сильном электрическом поле, выполняется соотношение  $\tau_e << \tau_r$ , где  $\tau_e$  – время жизни электронов и дырок в КЯ, определяемое процессом эмиссии, а  $\tau_r$  – время жизни, определяемое процессом рекомбинации на дефектах.

ФЭЧ, связанная с КЯ в КНО (кривая 3), примерно в 5 раз меньше ФЭЧ от ПКЯ и КЯ в ОПЗ, что обусловлено, в основном, уменьшением вероятности эмиссии электронов и дырок из КЯ в КНО, которая имеет чисто термический механизм, тогда как для ПКЯ и КЯ в ОПЗ доминирует туннельный механизм [6]. Для последних квантовая эффективность эмиссии неравновесных электронно-дырочных пар из КЯ и вероятность разделения их барьером, т.е. фотоэлектрическая квантовая эффективность поглощенного излучения үрh(QW) практически равна 1. Если бы и в области собственного поглощения GaAs при hv>1,43 эВ ү<sub>рh</sub>(GaAs)≈1, то отношение значений ФЭЧ в области поглощения КЯ и GaAs, т.е. величина



 $S^{QW}=S_{ph}(QW)/S_{ph}(GaAs)$ , которую назовем нормированной ФЭЧ, непосредственно

равнялась бы коэффициенту поглощения КЯ  $\beta^{QW}=S^{QW}\approx0,01$  [6]. Однако для кривых 1 и 2 имеем  $S^{QW}\approx0,05$ . Это означает, что для контакта полупроводник/электролит  $\gamma_{ph}(GaAs)\approx0,25$ . Близкое значение  $\gamma_{ph}(GaAs)$  было получено при прямых определениях квантовой эффективности методом измерения фототока короткого замыкания барьера при освещении его излучением с калиброванной интенсивностью (hv=1,5 эВ). Относительно низкое значение квантовой эффективности определяется высокой скоростью поверхностной и объемной рекомбинации, а также, возможно, проявлением так называемого эффекта накопления разделенных зарядов при модулированном освещении [6].

На спектрах квантовых ям, расположенных в ОПЗ и в КНО (кривые 2, 3), отчетливо проявляется пик экситонного поглощения на крае полосы ФЭЧ. На спектре ПКЯ он настолько уширен, что выявляется только при построении спектра в линейном масштабе. Более сильное уширение экситонного пика ФЭЧ в ПКЯ в принципе может определяться несколькими причинами: действием электрического поля поверхностного барьера (см. ниже), большей неоднородностью ширины ПКЯ (в частности, из-за неоднородности ее частичного окисления на воздухе) и малым временем жизни экситонов в ПКЯ из-за высокой скорости поверхностной рекомбинации. Основную роль играет последний фактор, поскольку значение поля в ПКЯ почти не отличается от поля в КЯ с тонким покровным слоем, а близкие значения ширины пиков ФЛ этих ям: 25 и 21 мэВ соответственно при 77 К (10 мэВ для КЯ в КНО) свидетельствуют о примерно одинаковой степени их структурной однородности.

# 3.2. Влияние электрического поля на фотоэлектрические спектры

Рис.2-4 показывают влияние поперечного электрического поля на спектры

ФПЭ трех типов структур. Расчетные значения напряженности электрического поля в КЯ при обратном смещении на барьере, которое менялось в диапазоне 0–9 В, указаны в подписи к рисункам.

Для структуры с КЯ в КНО (рис.2) увеличение напряженности поля от нуля до ≈25 кВ/см приводит сначала к увеличению и неожиданному некоторому сужению экситонного пика ФЭЧ (кривые 1,2). При больших полях происходит его смещение в область меньших энергий, уменьшение по величине и уширение. При максимальной напряженности поля 90 кВ/см красное смещение пи-



Влияние поля на фотоэлектрический спектр КЯ в КНО. Напряженность поля, кВ/см: 1 –0, 2 –25, 3 –55, 4 –75, 5 –90

ка (собственно эффект Штарка) составило ≈ 14 мэВ. Заметим, что увеличение экситонного пика ФЭЧ при небольших полях только частично может быть связано с увеличением коэффициента поглощения, наблюдавшегося на многоямных структурах [1]. Основной причиной роста является увеличение высоты и ширины поверхностного барьера, приводящее к появлению и росту электрического поля в КЯ и, следовательно, к увеличению вероятности эмиссии электронно-дырочных пар из КЯ. Для КЯ в КНО эта вероятность, как следует из анализа рис.1, в исходном состоянии определенно меньше 1. В настоящее время без дополнительных исследований трудно сказать что-либо определенное о причине сужения экситонного пика в слабых полях примерно от 16 до 12 мэВ. Заметим, что для спектров ФЭЧ с несимметричными экситонными пиками за ширину пика принималась удвоенная полу-

ширина низкоэнергетической половины экситонного пика.

В структуре с КЯ в ОПЗ (рис.3) уже в отсутствие внешнего смещения КЯ находится в электрическом поле поверхностного барьера ≈55 кВ/см, примерно таком же, которое достигается для КЯ в КНО при напряжении смещения 5В. Действительно, кривая 1 на рис.3 очень близка к кривой 3 на рис.2. Хотя они получены на разных структурах, этот факт можно рассматривать как подтверждение правильности расчетов поля в этих структурах.



На этой структуре в том же диапазоне смещений удается повысить напряженность поля в КЯ более чем в 2 раза (до 180 кВ/см), что позволило наблюдать дальнейшее красное смещение, уширение и полное гашение экситонного пика ФЭЧ (кривые 1-5), связанное с ионизацией экситонов в достаточно сильных полях. Как показано в [1], критическая напряженность поля, при которой происходит ионизация двумерных экситонов в КЯ в поперечном электрическом поле (экситонный пик исчезает), почти на порядок превышает эту величину в продольном поле. Это обусловлено ограничением смещения связанных зарядов в поперечном поле стенками потенциальной ямы (quantum-confined Stark effect [1]). Квантово-размерный эффекта Штарка в атомных спектрах другой природой красного смещения линии (он связан

не с расщеплением вырожденных уровней, а с изменением формы потенциальной ямы в электрическом поле) и наличием значительного уширения линии. Последний эффект связан с небольшой величиной ограничивающего барьера КЯ (<0,2 эВ), что приводит к резкому уменьшению времени жизни экситонов в КЯ в относительно слабых полях в результате увеличения вероятности туннельной и/или термоактивированной туннельной эмиссии.

В структуре с ПКЯ (рис.4) по указанным выше причинам экситонными эффектами можно практически пренебречь. Форма края спектра ФЭЧ КЯ определяется межзонным поглощением КЯ и основное влияние электрического поля состоит в этом случае в уширении края ФЭЧ (поглощения), то есть в увеличении коэффициента поглощения при hv<E<sub>1</sub> – энергии основного перехода в КЯ. Для трехмерных кристаллов это явление известно как эффект Франца-Келдыша.



ФЭЧ КЯ не только качественно, но и количественно (величина смещения экситонного пика ≈15 мэВ в полях до 10<sup>5</sup> В/см, значение критического поля ≈10<sup>5</sup> В/см, при котором исчезает экситонная линия) хорошо согласуются с данными по влиянию поля на край экситонного спектра поглощения в многоямных структурах и сверхрешетках, встроенных в pin-диод [1-4]. Это открывает широкие возможности применения простой фотоэлектрической методики исследования квантово-

размерного эффекта Штарка в одноямных структурах к другим гетероструктурам. Система полупроводник/электролит, в отличие от pin-диодов и диодов Шоттки, интересна еще в том отношении, что позволяет осуществлять различные воздействия на поверхность (окисление, травление, пассивацию поверхности и др.) и изучать in situ влияние этих воздействий на структуру края поглощения. Ранее была показана применимость и эффективность этой методики при исследовании влияния поля на край ФЭЧ самоорганизованных квантовых точек InAs/GaAs [5].

При γ<sub>ph</sub>(QW)≈1 и β<sup>QW</sup><<1 (эти условия хорошо выполняются для одиночных КЯ, находящихся в достаточно сильном поле) форма спектра ФЭЧ КЯ Soh(hv) должна повторять спектральную зависимость коэффициента поглощения КЯ

 $\beta^{QW}(h\nu)$ . Абсолютное значение  $\beta^{QW}$  может быть определено по значению нормированной ФЭЧ из выражения:

$$\beta^{QW}(h\nu) = S_{ph}(h\nu)\gamma_{ph}(GaAs).$$
(1)

При анализе влияния поля на спектры ФЭЧ необходимо учитывать, что в разных полях абсолютные значения ФЭЧ неоднозначно характеризуют различие в коэффициентах поглощения из-за возможной зависимости от поля величин  $\gamma_{ph}(GaAs)$ и  $\gamma_{ph}(QW)$ , что затрудняет определение глубины модуляции  $\beta^{QW}(hv)$  из спектров ФЭЧ. Очевидно, однако, что одиночная КЯ должна иметь более высокую структурную и химическую однородность по сравнению с многоямной структурой из таких КЯ, и поэтому глубина полевой модуляции коэффициента поглощения у нее не может быть меньше, чем в последней.

### 3.3. Оптический модулятор на одной квантовой яме

Квантово-размерный эффект Штарка в одиночной КЯ представляет не только научный, но и практический интерес, так как возможно создание оптического модулятора лазерного излучения на структуре с одной КЯ (или небольшим числом КЯ) при многократном прохождении излучения через нее. Схема такого модулятора показана на рис.5.

Он представляет собой структуру на подложке n-GaAs, подобную исследованной в данной работе структуре с КЯ в КНО, в виде пластинки со скошенными под углом 45 градусов боковыми гранями. Через одну из этих граней вводится лазерный луч, который после многократных отражений от плоскопараллельных верхней и нижней граней и прохождений через КЯ выходит через другую грань. На верхнюю грань с эпитаксиальной ГКЯ



наносится выпрямляющий контакт (например, Al) диода Шоттки, на нижнюю грань – омический контакт. Оба контакта одновременно являются глухими отражающими зеркалами. При длине пластины 1см и толщине 0,5 мм можно получить около 20 прохождений луча через КЯ. Для доведения числа прохождений до 50, как в многоямных модуляторах, можно или соответственно увеличить длину модулятора, или, что более целесообразно по ряду причин, использовать ГКЯ с двумя-тремя близко расположенными КЯ.

### 4. Заключение

Результаты данной работы показывают, что исследование квантово-размерного эффекта Штарка в одиночных квантовых ямах методом фотоэлектрической спектроскопии в системе полупроводник/электролит является перспективным новым

методом изучения этого эффекта. Этот метод может быть особенно полезен при изучении гетеронаноструктур, которые при существующем уровне технологии не могут быть получены в виде многоямных структур или сверхрешеток.

Работа выполнена при поддержке Отделения Науки НАТО (программа "Наука для Мира", грант SfP–973799 Semiconductors), Минобразования РФ (грант E00-3.4-326) и совместной программы Минобразования РФ и CRDF (BRHE Program, REC-001).

### Литература

- Miller D.A.B., Chemla D.S., Damen T.S., Gossard A.C., Wiegmann W., Wood T.H., Burrus C.A. Electric field dependence of optical absorbtion near band gap of quantum-well structures //Phys. Rev. B. 1985. V.32, №2. P.1043–1060.
- [2] Sakaki H., Kurata H., Yamanishi M. Novel quantum-well optical bistability device with exelent on/off ratio and high speed capability //Electronic letters. 1988. V.24, №1. P.1–2.
- [3] Niki S., Kellner A.L., C.Lin S., Cheng A., Williams A.R., Chang W.S.C., Wieder H.H. Electroabsorbtion effects in In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs strained-layer superlattices //Appl. Phys. Lett. 1990. V.56, №5. P.475–477.
- [4] Woodward T.K., Sizer T. In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs multiple quantum well optical modulators for 1.02 – 1.07 μm wavelength range //Appl. Phys. Lett. 1990. V.57, №6. P.548 – 550.
- [5] Карпович И.А., Горшков А.П., Левичев С.Б., Морозов С.В., Звонков Б.Н., Филатов Д.О. Фотоэлектрическая спектроскопия гетероструктур с квантовыми точками InGaAs/GaAs в системе полупроводник/электролит //ФТП. 2001. Т.35, №5. С.564-570.
- [6] Карпович И.А., Филатов Д.О. Диагностика гетероструктур с квантовыми ямами методом спектроскопии конденсаторной фотоэдс //ФТП. 2001. Т.30, №10. С.1745–1755.

## Investigation of the Stark effect on exitons in InGaAs/GaAs quantum well by the photoelectric spectroscopy technique in a semiconductor/electrolyte system<sup>+)</sup>

# I.A.Karpovich<sup>1)</sup>, A.P.Gorshkov, and N.V.Baidus

## Nizhni Novgorod State University, Gagarin Avenue 23, Nizhni Novgorod 603950, Russia

The quantum-confined Stark effect on exitons in a single InGaAs/GaAs quantum well in the electric field of the surface barrier have been investigated using surface photovoltage spectroscopy technique in a semiconductor/electrolyte system. Results are in agreement with the data on the effect of the electric field on the optical absorption edge of the multiple quantum wells and superlatices built in a p-i-n diode reported in the literature. The conditions for observation of the excitonic transitions in the photoelectric spectra of the heterostructures grown by Metal-Organic Vapor-Phase Epitaxy were found out. Possibility of creating an optical modulator for laser radiation on a single well heterostructure using multiple internal reflections was demonstrated.

This work was supported by NATO (Project SfP–973799 Semiconductors), by Russian Ministry of Education (E00-3.4-326), and by Joint Russian–American BRHE Program sponsored in party by CRDF and by Russian Ministry of Education, Award # REC-001.

<sup>&</sup>lt;sup>+)</sup> Proc. NATO Project SfP–973799 Semiconductors 2nd Workshop. Nizhni Novgorod, 2002 <sup>1)</sup> Phone +7-8312-65-69-67; E-mail: karpovich@phys.unn.ru

<sup>1@</sup>phys 92