

Атомно-подобные незанятые состояния GaAs

В. М. Микушкин¹⁾

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 28 октября 2020 г.

После переработки 3 ноября 2020 г.

Принята к публикации 6 ноября 2020 г.

Методом характеристических потерь энергии электронов на отражение исследован спектр возбуждений GaAs. Помимо доминирующих коллективных возбуждений, в спектре обнаружена серия одноэлектронных переходов основного Ga3d электрона в неизвестные ранее незанятые состояния, расположенные выше уровня Ферми, соответственно, на 1.25, 3.7 и 6.8 эВ. Показано, что обнаруженные состояния возникают вблизи ионного остова Ga вследствие увеличения его эффективного заряда при возбуждении. Эквидистантность обнаруженных электронных уровней позволяет описать их моделью субнанометровой шаровой квантовой точки. Показано, что один из каналов распада обнаруженных состояний сопровождается испусканием ультрафиолетового излучения.

DOI: 10.31857/S1234567820240039

В отличие от дискретных и узких электронных уровней изолированного атома электронная структура твердого тела характеризуется широким распределением плотности состояний валентных электронов. Тем не менее, понятие “атомно-подобное состояние” широко используется для описания электронного строения некоторых твердотельных объектов с пониженной размерностью, таких как квантовая точка (КТ), или искусственный атом [1–4]. Серия узких (менее 0.2 эВ) атомно-подобных состояний наблюдалась в квантовых ямах, сформированных на поверхности GaAs бомбардировкой ионами аргона [5, 6] и азота [6]. Подобие спектра валентных электронов атомному наблюдается не только в твердотельных структурах, но и в твердом теле с ионным типом химических связей. Электронная структура ионного кристалла напоминает структуру атома благодаря сильной локализации валентного электрона вблизи атома галогена, которая приводит к формированию относительно узкого максимума валентной зоны, напоминающего пик атомного спектра [7, 8]. В ковалентных кристаллах аналогичное атомное подобие электронной структуры не наблюдалось. Возможным исключением являются работы [9–11], в которых были обнаружены состояния, связанные с переходом электрона с внутреннего уровня Ga3d в незанятые состояния нитрида галлия [9, 10] и твердого раствора GaAsN [11]. Нерегулярные особенности, наблюдавшиеся в спектрах GaN [9, 10], были объяснены авторами малой дисперсией зон конечных со-

стояний. Однако в работе [11] в спектре энергетических потерь твердого раствора GaAs_{1-x}N_x ($x \sim 0.1$) была обнаружена серия относительно узких (по сравнению с шириной пиков валентной зоны) конечных состояний, которая объяснялась формированием атомно-подобных уровней в потенциальной яме ионного остова галлия. Достаточная глубина ямы связывалась с большой долей ионной составляющей связи Ga-N и с увеличением заряда ионного остова при возбуждении внутреннего электрона. Имеют ли особенности GaN ту же природу, что и в GaAsN, возможны ли аналогичные проявления в других полупроводниках и ковалентных кристаллах, оставалось неясным. В настоящей работе серия атомно-подобных незанятых состояний обнаружена в GaAs, являющемся одним из наиболее практически важных полупроводников быстродействующей электроники.

Исследовался нелегированный эпитаксиальный слой GaAs (100) толщиной ~ 100 нм, идентичный использованному в работе [11]. Образец был выращен авторами работы [12] на пластине GaAs методом молекулярно-пучковой эпитаксии в системе Intervac Gen II MBE при температуре 580 °С. Подробно технология описана в работе [12]. Настоящий эксперимент был выполнен на электронном спектрометре LHS-11 (Leybold AG) в условиях сверхвысокого вакуума ($P \sim 2 \cdot 10^{-10}$ торр). Слой естественного оксида удалялся пучком ионов Ar⁺ с энергией $E_i = 2500$ эВ в единой вакуумной системе с аналитическим оборудованием так, что исследование проводилось на атомно-чистой поверхности сразу после ее пригото-

¹⁾e-mail: V.Mikoushkin@mail.ioffe.ru

ления. Отсутствие в образце кислорода контролировалось по спектрам оже-электронов. Методом характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) “на отражение” измерялись спектры коллективных и одноэлектронных возбуждений. Диагностический пучок электронов с энергией $E_e = 1500$ эВ падал на образец под углом 45° . Регистрировались электроны, рассеянные в нормальном направлении. Толщина (d) анализируемого слоя, определяемая длиной свободного пробега [13] диагностических электронов в GaAs, при такой геометрии эксперимента составляла $d \sim 1.3$ нм и была меньше толщины аморфизированного слоя ($R_p = 3.6$ нм), оцененной с помощью программы TRIM 2013 [14]. Таким образом, исследовался однородный атомно-чистый аморфизированный слой GaAs. Ближний порядок структуры такого слоя тот же, что и у кристаллического GaAs, если судить по энергиям связи внутренних электронов [15].

На рисунке 1а приведен исходный ХПЭЭ спектр атомно-чистой поверхности GaAs. Наиболее интенсивный пик соответствует упруго-рассеянным электронам. Его центр взят за нуль шкалы потерь энергии электронов (ΔE). Ширина пика на половине высоты (FWHM) определяет энергетическое разрешение метода. В выполненном эксперименте она составляла FWHM ~ 1.1 эВ. Менее интенсивные пики ($\hbar\omega$, $2\hbar\omega$, $3\hbar\omega$) связаны с известным возбуждением коллективных колебаний валентных электронов или с возбуждением плазмонов: одного, двух и трех. Рисунок 1b демонстрирует тот же спектр после вычета вклада упруго рассеянных электронов и фона многократно рассеянных электронов, описываемого процедурой Ширли (Shirly) [15]. Этот спектр разложен на составляющие, соответствующие одно-, двух- и трехкратным плазмонным потерям. В спектре однократной потери наблюдаются интенсивные пики объемного ($\hbar\omega_B$) и поверхностного плазмонов ($\hbar\omega_S$). Наличие последнего является дополнительным свидетельством атомной чистоты поверхности. Скольконибудь удовлетворительное разложение спектра на составляющие оказалось невозможным без вклада “Ga3d - ϵl ” (тонированный пик) с максимумом при $\Delta E = 20.6$ эВ. На рисунке 1с этот вклад приведен в более узком интервале потерь, проявляющем его асимметрию, несвойственную плазмонным пикам. Тем не менее, для идентификации обнаруженного вклада необходимо исключить возможную связь этого пика с возбуждением двух плазмонов.

На рисунке 1с указаны потери, соответствующие маловероятному возбуждению двух поверхностных плазмонов ($2\hbar\omega_S$), а также одного поверхностного и

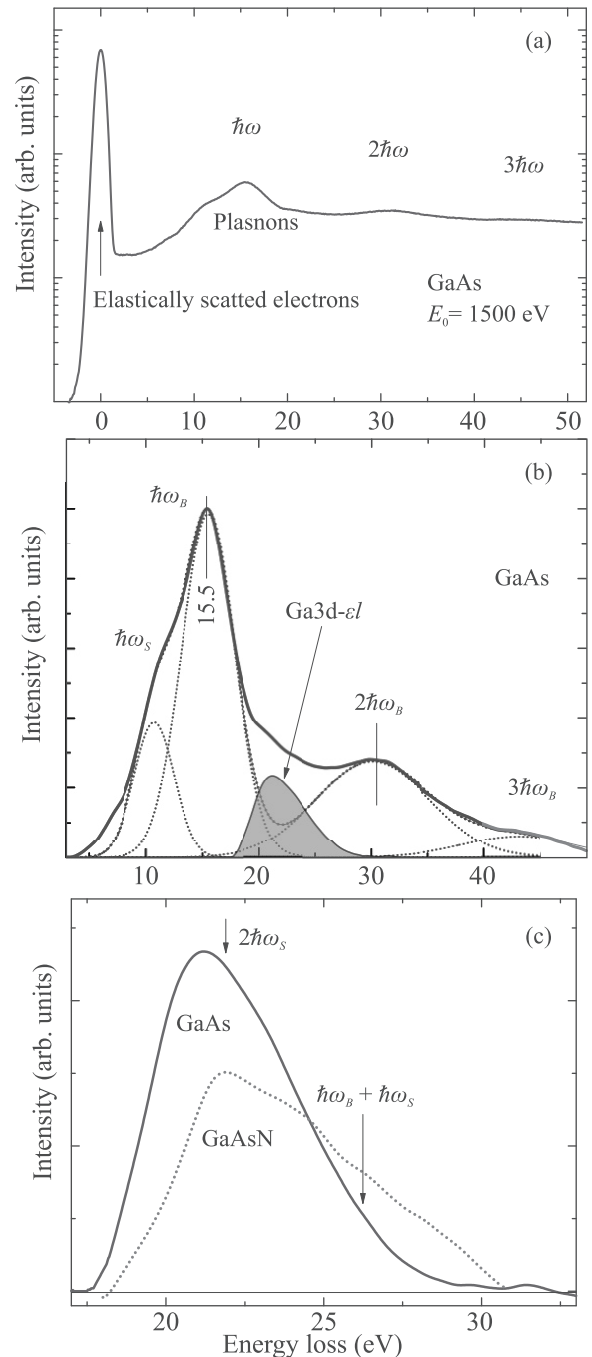


Рис. 1. (Цветной онлайн) ХПЭЭ в GaAs: (а) – Исходный обзорный спектр ХПЭЭ. (б) – ХПЭЭ спектр после вычета вклада упруго рассеянных электронов и фона многократно рассеянных электронов, а также разложения на составляющие, соответствующие плазмонным потерям и неплазмонному вкладу (тонированный пик). Последний связан с возбуждением основного электрона Ga3d в незанятые состояния ϵl . (с) – Спектры одноэлектронных возбуждений Ga3d - ϵl в GaAs (сплошная кривая) и в GaAsN (пунктирная кривая из работы [11])

одного объемного плазмонов ($\hbar\omega_B + \hbar\omega_S$), энергии которых попадают в область обнаруженного пика. Однако описать наблюдаемый пик двукратным возбуждением указанных плазмонов невозможно. Действительно, вероятность возбуждения двух плазмонов ($2\hbar\omega_S$) должна быть значительно меньше (в 3–4 раза), чем одного ($\hbar\omega_S$), как это видно из рис. 1b по соотношению интенсивностей объемных плазмонов. Интенсивность же анализируемого пика сопоставима с интенсивностью возбуждения одного поверхностного плазмона. Кроме того, вероятность возбуждения двух поверхностных плазмонов ($2\hbar\omega_S$) не может превышать вероятность возбуждения поверхностного и объемного плазмонов ($\hbar\omega_B + \hbar\omega_S$), вклад которого, как видно из рис. 1c, попадает в область малоинтенсивного хвоста. Поэтому можно сделать вывод о том, что наблюдаемый пик связан преимущественно с неплазмонными потерями. Низкоэнергетический край этого вклада совпадает с энергией связи Ga3d электрона, отсчитанной от уровня Ферми ($E_B = 19.3\text{--}19.4\text{ эВ}$ [15, 16]). Положение максимума пика практически совпадает с суммой энергии связи $E_B(\text{Ga3d})$ и ширины запрещенной зоны GaAs ($E_B + E_g$). Таким образом, указанная потеря ($\sim 21\text{ эВ}$) соответствует переходу Ga3d электрона в зону проводимости, а именно в окрестность ее дна, учитывая p -тип проводимости слоя GaAs, облученного ионами аргона [16]. Приведенная идентификация совпадает с идентификацией спектра неплазмонной потери в твердом растворе GaAsN [11], показанного для сравнения на рис. 1c (пунктирная кривая).

Асимметричный вид пика неплазмонной потери предполагает наличие в нем тонкой структуры. Для ее выявления данный участок спектра был дважды продифференцирован. На рисунке 2a показана производная спектра, приведенного в шкале энергий электронов в GaAs относительно уровня Ферми. Шкала рис. 2 получена из шкалы потерь энергии вычитанием энергии связи Ga3d электрона ($\Delta E - E_B$). Дифференциальный спектр обнаруживает тонкую структуру из трех пиков с амплитудами, уменьшающимися при увеличении энергии. Их положение было использовано для разложения исходного спектра на составляющие. Результат разложения иллюстрируется рис. 2b. Энергии электронных переходов Ga3d – ϵl и энергии конечных состояний относительно уровня Ферми приведены в табл. 1. Учитывая известную работу выхода электрона в GaAs ($e\varphi = 4.7\text{ эВ}$ [17]), следует отметить, что третье, наиболее высокое состояние серии (6.7 эВ), оказывается выше уровня вакуума.

Таблица 1. Энергии одноэлектронных переходов Ga3d – ϵl и незанятых состояний ϵl в GaAs

N	ΔE 3d – ϵl эВ	E_B (Ga3d) эВ	ϵl rel. E_F эВ	Конечное состояние
1	20.6	19.4	1.25	5p, E_1
2	23.2	19.4	3.8	6p, E_2
3	26.3	19.4	6.7	7p, E_3

Энергетическую потерю (20.6 эВ), связанную с переходом в низшее (1.25 эВ) незанятое состояние можно объяснить с помощью зонной структуры GaAs, поскольку это состояние попадает в область точки Γ_1 , из которой формируется дно зоны проводимости, характеризующееся высокой плотностью состояний. Для других пиков спектра потерь в зоне проводимости нет областей высокой плотности. Поэтому описать обнаруженные состояния исходя из чисто твердотельных представлений не удастся. Природу появления серии обнаруженных незанятых состояний можно объяснить исходя из представления о потенциальной яме, описываемой известным атомным эффективным потенциалом U_{eff} (1) для электрона с моментом $l = 1$ вблизи ионного остова Ga с эффективным зарядом $Z_{\text{eff}} = 1.25$.

$$U_{\text{eff}} = -\frac{Ze^2}{r} \exp^{-\frac{r}{\beta}} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}. \quad (1)$$

Здесь r – радиус электронной орбиты, β – константа экранирования, \hbar – постоянная Планка, m – масса электрона.

Потенциальная яма образуется в результате сложения первого (кулоновского) и второго (центробежного) членов. Зависимость эффективного потенциала от радиуса электронной орбиты с $l = 1$ относительно ионного остова Ga с эффективным зарядом $Z_{\text{eff}} = 1.25$ приведена на рис. 3. Часть этого заряда (0.25) связана с известной долей ионной связи в GaAs [18]. Эффективный заряд увеличивается на единицу в процессе одноэлектронного дипольного возбуждения Ga3d – ϵp . Глубина приведенной на рисунке ямы (7.5 эВ) достаточна для того, чтобы в ней смогли сформироваться уровни атома Ga 5p, 6p, 7p. Средний радиус орбиты электрона в нижнем состоянии Ga 5p не выходит за пределы первой координационной сферы Ga в GaAs и близок к ковалентному радиусу $R(\text{Ga}) = 1.26\text{ \AA}$ [18]. Поэтому естественно предположить, что обнаруженные атомно-подобные состояния могут возникать в GaAs вблизи атома Ga. Переходы в состояния с $l = 2$ и 3 невозможны из-за слишком малой глубины ямы соответствующего

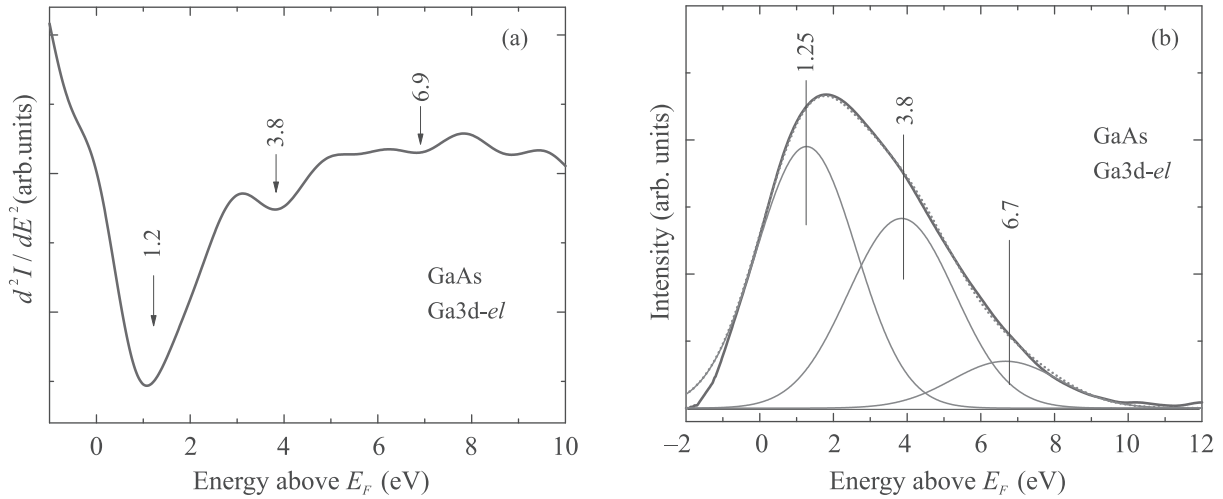


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры одноэлектронных возбуждений $\text{Ga}3d - \epsilon l$ в GaAs: (a) – вторая производная исходного спектра; (b) – исходный спектр, разложенный на составляющие, соответствующие переходам в разные конечные состояния

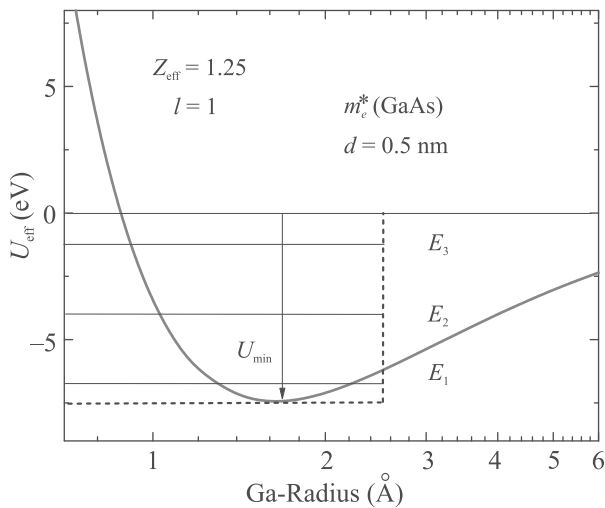


Рис. 3. (Цветной онлайн) Эффективный потенциал (1) электрона с моментом $l = 1$ вблизи ионного остова Ga с эффективным зарядом $Z_{\text{eff}} = 1.25$. Пунктиром обозначены границы КТ с размерами и глубиной, сопоставимыми с соответствующими параметрами атомной потенциальной ямы. $E_{1,2,3}$ – серия уровней размерного квантования с интервалами $E = E_2 - E_1 = E_3 - E_2 \sim \sim 2.7$ эВ, равными интервалам серии неплазмонных потерь энергии электронов из рис. 2b и табл. 1

потенциала и из-за слишком большого среднего радиуса орбиты, значительно превышающего размеры первой координационной сферы. (Кроме того, переход в $l = 2$ монополюсный, поэтому в атоме обычно маловероятен.)

Обнаруженная серия уровней ($5p$, $6p$, $7p$, или E_1 , E_2 , E_3) обладает особенностью, свойственной КТ,

или искусственному атому, поскольку обнаруженные уровни эквидистантны с точностью до погрешности измерения: $E = E_2 - E_1 = E_3 - E_2 = (2.7 \pm 0.2)$ эВ. Заметим, что таким же свойством обладает и аналогичная серия из четырех состояний в твердом растворе GaAsN [11]. Поэтому структуру незанятых состояний GaAs можно попытаться качественно описать моделью шаровой КТ с глубиной и радиусом потенциальной ямы, близкими к аналогичным параметрам атомного эффективного потенциала (1). Границы КТ отмечены на рис. 3 пунктирными линиями. Энергетический интервал между эквидистантными стационарными уровнями КТ определяется выражением [1–4]:

$$E = \hbar^2/2m^*d^2, \quad (2)$$

где d – характерный размер точки, m^* – эффективная масса электрона в точке. Используя полученный в эксперименте энергетический интервал $E = 2.7$ эВ и эффективную массу, равную эффективной массе электрона в GaAs ($m^* = 0.067m$), получаем диаметр КТ $d = 0.5$ нм, отмеченный на рис. 3 ($r = 2.5$ Å). Полученный размер КТ согласуется с размером орбит возбужденного электрона в атомном описании и на порядок меньше обычно исследуемых КТ, включающих множество атомов. Согласие с экспериментальными данными свидетельствует о применимости формализма КТ к твердотельным объектам атомных размеров. Отличием наблюдаемой КТ по сравнению с известными является ее исключительно малый размер, включающий всего один атом с небольшой частью пространства твердого тела, а также ее времен-

ный характер, определяемый временем релаксации возбуждения.

Возможный процесс возникновения и исчезновения временно возникающей КТ иллюстрируется рис. 4. На рисунке приведена структура зон и уров-

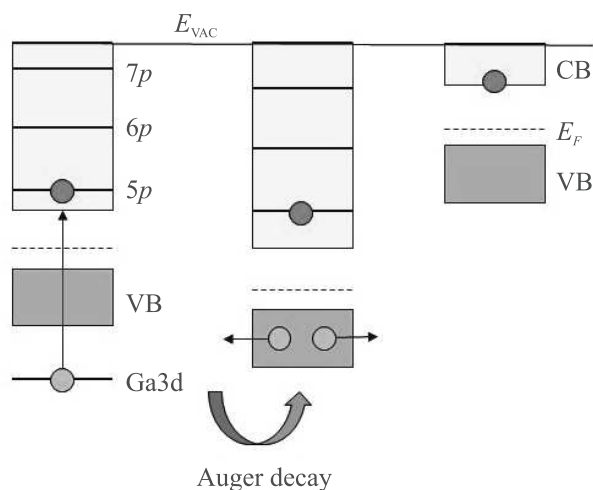


Рис. 4. (Цветной онлайн) Диаграмма электронной структуры GaAs вблизи атома Ga, иллюстрирующая процесс возбуждения остова Ga3d в незанятые атомно-подобные состояния и конечное состояние системы после заполнения внутренней вакансии

ней вблизи возбуждаемого атома Ga. В процессе возбуждения Ga3d – ϵp , сопровождающегося перемещением внутреннего электрона на периферию атома, потенциал вблизи остова атома Ga увеличивается примерно на единицу. Внутренняя 3d – вакансия быстро ($\sim 10^{-13}$ – 10^{-14} с [15]) распадается в результате оже-процесса преимущественно на две вакансии (“4p”) в валентной зоне при сохранении возбужденного электрона в качестве “наблюдателя”. При этом потенциал вблизи остова увеличивается еще на единицу. “Горячий” возбужденный электрон (E_2, E_3) термализуется вследствие электрон-фононного взаимодействия. Однако существует вероятность электрон-дырочной рекомбинации с испусканием не только мягкого ($h\nu \sim E_1$), но и жесткого кванта света с энергией $h\nu \sim E_2, E_3$. Эта вероятность обеспечивается сильной локализацией электрона и дырок вблизи остова Ga, их кулоновским притяжением и относительно малой скоростью термализации “горячего электрона” вследствие большей дискретности электронной структуры зоны вблизи ионного остова Ga. Далее кулоновское расталкивание дырок переводит систему в конечное состояние, в котором термализованный электрон локализуется на дне зоны проводи-

мости вблизи остова. В случае относительно быстрого расталкивания двух “4p” дырок электрон с энергией E_3 оказывается выше уровня вакуума, открывая новый канал электронной эмиссии под действием ударяющих электронов.

Таким образом, в спектре возбуждений широко распространенного полупроводника GaAs обнаружены новые атомно-подобные электронные состояния, локализованные вблизи атома Ga. Установлено, что эти состояния представляют собой серию эквидистантных незанятых уровней, расположенных выше уровня Ферми, соответственно, на 1.25, 3.7 и 6.8 эВ. Причиной возникновения обнаруженных состояний является наличие значительной ионной составляющей химической связи Ga–As и увеличение эффективного заряда ионного остова Ga при возбуждении до величины $Z_{\text{eff}} = 1.25$, в результате чего образуется глубокая потенциальная яма. Показано, что обнаруженные эквидистантные состояния описываются моделью шаровой КТ диаметром $d = 0.5$ нм с эффективной массой электрона, равной эффективной массе электрона в GaAs. Возможная прикладная перспектива обнаруженных состояний связана с тем, что один из каналов их распада приводит к испусканию ультрафиолетового излучения с энергией квантов ~ 4 и ~ 7 эВ.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект # 17-19-01200-П).

1. A. P. Alivisatos, *Science* **271**, 933 (1996).
2. M. A. Kastner, *Phys. Today* **46**, 24 (1993).
3. R. C. Ashoori, *Nature* **379**, 413 (1996).
4. U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz, and O. Millo, *Nature* **400**, 542 (1999).
5. В. М. Микушкин, Письма в ЖЭТФ **107**, 248 (2018).
6. V. M. Mikoushkin, *Semiconductors* **52**, 2061 (2018).
7. I. T. McGovern, K. D. Childs, H. M. Clearfields, and R. H. Williams, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, L243 (1981).
8. R. J. Radwanski and Z. Ropka, *Acta Physica* **2**, 1 (2007).
9. V. J. Keast, A. J. Scott, M. J. Kappers, C. T. Foxon, and C. J. Humphreys, *Phys. Rev. B* **66**, 125319 (2002).
10. A. M. Sánchez, M. Gass, A. J. Papworth, P. J. Goodhew, and P. Ruterana, *Phys. Rev. B* **70**, 035325 (2004).
11. V. M. Mikoushkin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **354**, 100 (2015).
12. A. E. Zhukov, E. S. Semenova, V. M. Ustinov, and E. R. Weber, *Technical Physics* **46**, 1265 (2001).
13. S. Tanuma, V. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **17**, 927 (1991).
14. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler, *SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter*, SRIM Company, Chester, Maryland (2008).

-
15. D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, N.Y. (1983).
 16. V. M. Mikoushkin, V. V. Bryzgalov, S. Yu. Nikonov, A. P. Solonitsyna, and D. E. Marchenko, *EPL* **122**, 27002 (2018).
 17. D. Haneman, *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 205 (1959).
 18. R. T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2259 (1983).