

УДК 538.958

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ РАЗМЫТИЯ ГЕТЕРОГРАНИЦЫ НА ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В КВАНТОВЫХ ЯМАХ $Zn(Cd)Se/ZnMgSSe$

А. Ф. Адиятуллин^{1,2}, В. С. Кривобок^{1,2}, В. И. Козловский¹,
С. В. Шевцов^{1,2}, А. Н. Миннуллин²

Методами оптической спектроскопии исследованы экситонные состояния в квантовых ямах $Zn(Cd)Se/ZnMgSSe$ с разной степенью диффузионного размытия интерфейсов. Идентифицированы линии люминесценции свободных экситонов. Продемонстрировано, что помимо смещения экситонных уровней, размытие гетерограницы приводит к усилению экситон-фононного взаимодействия и увеличению энергетического сдвига между максимумами линий излучения свободных и связанных экситонов. Обсуждаются основные причины наблюдаемых явлений.

Ключевые слова: квантовая яма, размытие границы.

1. *Введение.* В отличие от модельного интерфейса, рассматриваемого в подавляющем большинстве теоретических работ, реальный интерфейс часто характеризуется диффузионным размытием гетерограницы, ее разупорядоченностью и локальным искажением примесно-дефектного фона, вызванным скачком химического потенциала для точечных дефектов. Эти факторы в значительной степени определяют спектр интерфейсных состояний, зонную диаграмму, и таким образом влияют на сечение захвата неравновесных носителей, скорость их рекомбинации, силу осциллятора оптических переходов и другие характеристики. Рассмотрение явлений, происходящих в электронно-дырочной системе, с точки зрения “резкого” интерфейса упрощает модельное описание, но полностью нивелирует какие-либо явления, связанные с размытием реальных интерфейсов. В настоящей работе предпринята попытка целенаправленного поиска связанных с гетероинтерфейсами явлений в структурах с квантовыми ямами

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: krivobok@sci.lebedev.ru.

² МФТИ, 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9.

(КЯ) Zn(Cd)Se/ZnMgSSe. Подобные гетероструктуры вызывают интерес в связи с созданием полупроводниковых излучателей в зеленой и синей областях спектра [1]. При исследовании влияния отжигов на характеристики таких гетероструктур были замечены эффекты расплывания гетерограниц уже при температурах выше 350 °С, что связывалось с процессами взаимной диффузии замещаемых атомов через гетерограницу [2]. Таким образом, при росте структур методом парофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ПФЭМОС) и температурах роста 400–500 °С оказывается затруднительным вырастить структуры с идентичными КЯ по причине более сильного размытия нижних КЯ. Ранее в структурах ZnSe/ZnMgSSe регистрировалось смещение линии излучения КЯ в коротковолновую область, причиной которого являлась взаимная диффузия атомов Zn и Mg [3, 4], однако характер размытия гетерограниц и природа влияния его на оптические свойства структур оставались непонятными.

В настоящей работе на основе анализа спектров фотолюминесценции и фотоотражения исследуется характер диффузионного расплывания интерфейсов и влияние этого расплывания на экситонные состояния в КЯ Zn(Cd)Se/ZnMgSSe.

2. Описание эксперимента. Структуры с КЯ Zn(Cd)Se/ZnMgSSe были выращены методом ПФЭМОС на подложках GaAs, разориентированных на 10° от плоскости (001) к плоскости (111)_A. Рост осуществлялся на установке Veeco в атмосфере водорода при низком давлении (85 Торр) и температурах 450–460 °С. Барьерные слои ZnMgSSe были практически согласованы с подложкой GaAs, имели в исследуемых структурах толщину 68 нм и ширину запрещенной зоны примерно 3.1 эВ при низкой температуре. Номинальная ростовая толщина КЯ в двукратной структуре составляла 12 нм, в однократной – 8 нм. Ширина запрещенной зоны в Zn(Cd)Se равнялась примерно 2.8 эВ. Покрывающий слой ZnMgSSe в обеих структурах имел толщину 26 нм. В состав КЯ в двукратной структуре был добавлен Cd с атомарной концентрацией в 1%, что обычно увеличивает эффективность излучения КЯ.

Для всех КЯ наблюдалось размытие гетерограниц, связанное, в основном, с диффузией Mg и Zn. Тем не менее, латеральная однородность гетерограниц оставалась высокой, о чем, в частности, свидетельствуют данные рентгеновской рефлектометрии [3]. Для каждой из исследованных КЯ дисперсия положения интерфейса (т.е. среднеквадратичное отклонение положения интерфейса в направлении роста структуры от его среднего значения) не превышала 0.5 нм. Заметного повышения плотности дислокаций по сравнению с подложкой в исследуемых структурах не наблюдалось. Важной особенностью именно двукратной структуры являлась разная степень размытия гетерограниц

двух КЯ при сравнительно небольшой ширине линий излучения и достаточно высоком квантовом выходе люминесценции. Причина этого заключается в том, что нижняя (находящаяся ближе к подложке) КЯ дольше, чем верхняя, находилась при достаточно высокой температуре роста. Это позволило проследить влияние степени размытия гетерограницы на оптические свойства двух квантовых ям.

Измерения спектров стационарной фотолюминесценции проводились в диапазоне температур 5–220 К при возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны 405 нм (3.06 эВ). Регистрация спектров осуществлялась при помощи спектрометров Jobin Yvon U1000 с ПЗС-детектором Synapse и модернизированного ДФС-24, оснащенного ФЭУ Hamamatsu R2658P. Для записи спектров отражения использовался синий GaN светодиод мощностью 15 мкВт, излучающий в диапазоне длин волн 420–460 нм. Спектры отражения, приведенные в работе, записаны при углах падения 30–45°.

3. *Экситонные состояния в КЯ.* На рис. 1 приведены спектры фотолюминесценции двуквантовой структуры, записанные в геометрии “на отражение” при температурах 5, 40, 115 и 160 К. В нижней части рисунка приведен спектр отражения, записанный при температуре 5 К. По причине размытия нижней КЯ QW #3 в двуквантовом образце экситонные уровни в ней сдвигаются вверх по энергии [3]. Таким образом, линии люминесценции из верхней, слабо размытой (QW #2), и нижней, размытой (QW #3) КЯ спектрально разнесены на величину около 25 мэВ.

Ввиду несоответствия постоянных решеток Zn(Cd)Se и GaAs слой Zn(Cd)Se в исследуемых структурах оказывается напряженным. Это приводит к снятию вырождения в Г-точке и появлению экситонных подзон с легкой и тяжелой дыркой. Согласно литературным данным [5], в нерелаксированном слое ZnSe/GaAs расстояние между этими двумя подзонами составляет ~14 мэВ. Добавка Cd с концентрацией 1% увеличивает это рассогласование до ~18 мэВ. Квантово-размерные поправки, связанные с малой толщиной слоя ZnSe, приводят к дополнительному расщеплению экситонных уровней. Оно определяется, в основном, разным сдвигом энергетических уровней легких и тяжелых дырок в КЯ. Оценка этого расщепления для прямоугольных КЯ толщиной 12 и 8 нм составляет 7 и 15 мэВ соответственно. Таким образом, спектральное расстояние между линиями люминесценции тяжелого и легкого экситонов за счет двух вышеназванных механизмов составляет 25 и 29 мэВ для КЯ с толщинами 12 и 8 нм соответственно. При этом оценка энергии связи экситонов в прямоугольной квантовой яме ZnSe толщиной 8–12 нм составляет ~21 мэВ, а энергии связи первого возбужденного состояния ~17 мэВ [6].

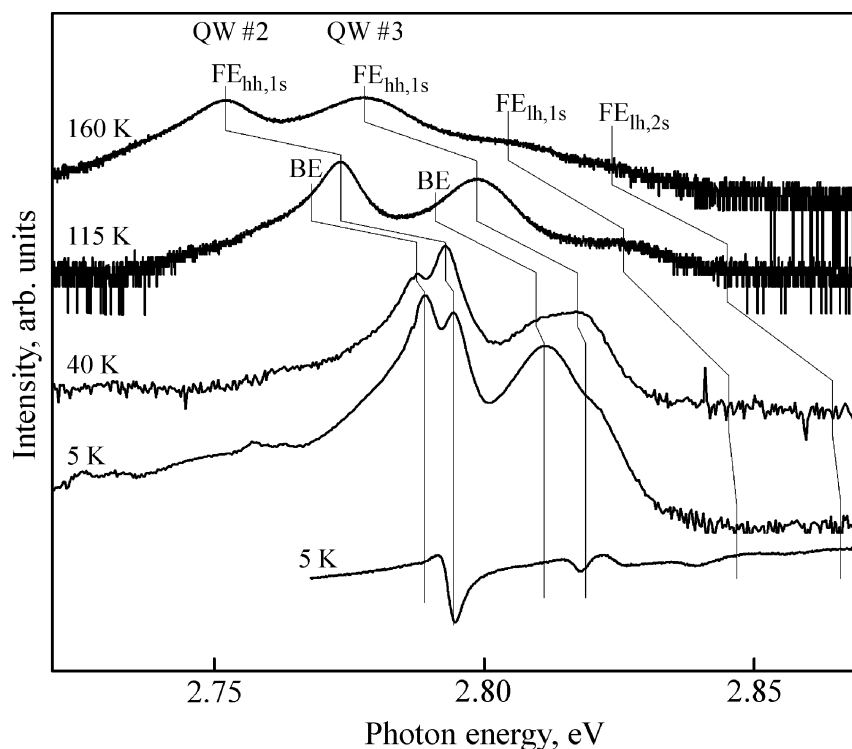


Рис. 1: Спектры отражения при температуре 5 К (нижняя кривая) и фотолюминесценции при температурах 5, 40, 115 и 160 К (4 верхние кривые) двукмальной структуры. Из-за близкого расположения состояний $FE_{hh,1s}$ (QW #3) и $FE_{lh,1s}$ (QW #2) интерференция света, отраженного разными КЯ, приводит к искажению спектра отражения QW #3 в районе резонанса $FE_{hh,1s}$. Спектры фотолюминесценции получены при возбуждении структуры излучением с длиной волны 405 нм, плотность мощности ~ 2 Вт/см². Вертикальные линии иллюстрируют смещение линий излучения вследствие изменения ширины запрещенной зоны при изменении температуры.

При температуре 5 К для каждой из КЯ идентифицируются линии люминесценции тяжелого экситона ($FE_{hh,1s}$). На экситонную природу линий указывает наличие в спектрах отражения соответствующих им резонансных особенностей. С ростом температуры спектр смещается в длинноволновую сторону из-за уменьшения ширины запрещенной зоны. При температурах, больших 100 К, для QW #3 наблюдается линия люминесценции легкого экситона ($FE_{lh,1s}$). При еще более высоких температурах (160 К) в спектре фотолюминесценции QW #3 регистрируется также линия возбужденного состояния легкого экситона ($FE_{lh,2s}$). В спектрах отражения при низких температурах наблюдается соответствующая этой линии особенность. Возбужденные состояния дру-

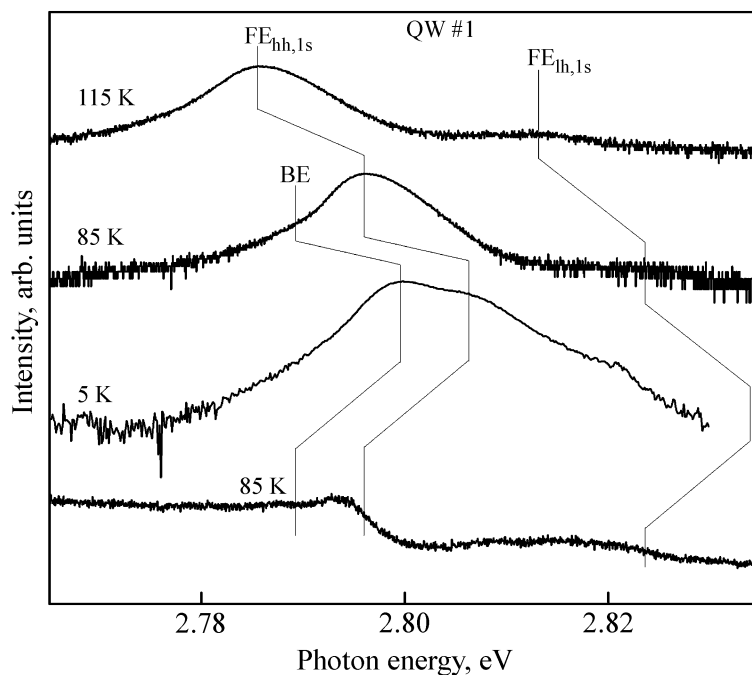


Рис. 2: Спектры отражения при температуре 85 К (нижняя кривая) и фотолюминесценции при температурах 5, 85 и 115 К (3 верхние кривые) одноямной структуры. Спектры фотолюминесценции получены при возбуждении структуры излучением с длиной волны 405 нм, плотность мощности $\sim 2 \text{ Вт/см}^2$. Вертикальные линии иллюстрируют смещение линий излучения вследствие изменения ширины запрещенной зоны при изменении температуры.

гих экситонов не регистрируются ввиду наложения на них более интенсивных линий люминесценции. Аналогичная картина трансформации спектра люминесценции с температурой наблюдается для QW #1 в одноямном образце (рис. 2).

Совокупность полученных данных позволяет утверждать, что, несмотря на размытие гетерограниц, структура экситонных состояний во всех КЯ хорошо описывается в рамках представления о напряженном слое $\text{Zn}(\text{Cd})\text{Se}$, толщина которого соизмерима или превышает боровский диаметр экситона.

Для каждой из исследованных КЯ линия “BE”, наблюдаемая при температурах до 120 К, не проявляет черт, характерных для излучения свободных экситонов. В частности, с увеличением температуры интенсивность линии BE по отношению к линии $\text{FE}_{\text{hh,1s}}$ затухает по закону, близкому к экспоненциальному (см. рис. 3), на основании чего может быть оценена энергия активации состояния BE (табл. 1). Природа этой

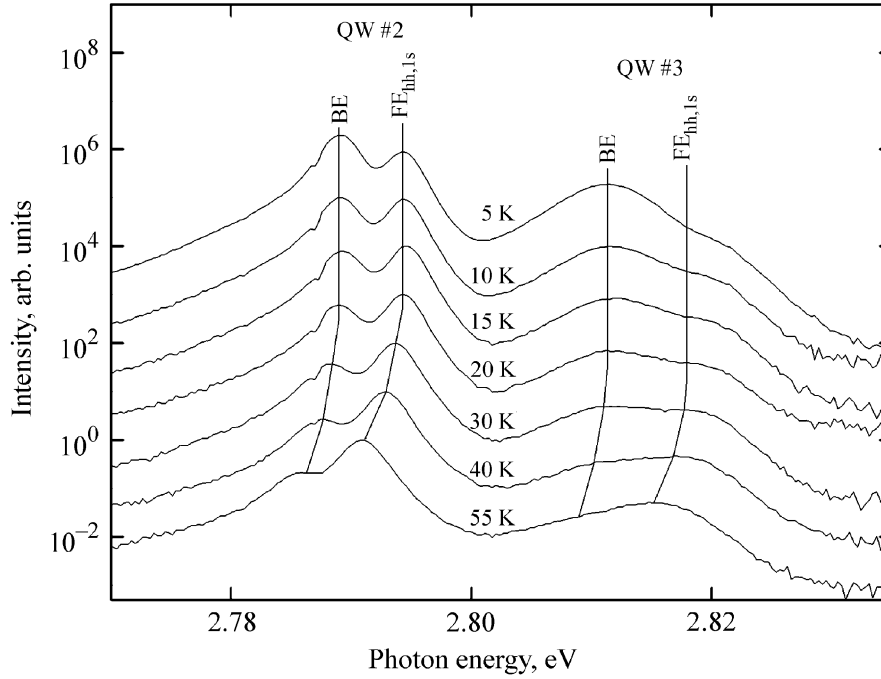


Рис. 3: Трансформация спектра люминесценции из QW #2 (область 2.78–2.80 эВ) и QW #3 (область 2.80–2.82 эВ), демонстрирующая гашение линии BE с увеличением температуры. Мелкий провал в районе 2.787 эВ является артефактом спектрометра.

линии приписывается нами излучению экситонов, связанных на нейтральных дефектах, предположительно донорного типа [7]. Спектральное расстояние между линиями BE и FE_{hh,1s} различно для трех исследованных КЯ (см. табл. 1). Это явление может быть качественно проиллюстрировано при рассмотрении влияния гетерограницы на экситонный спектр в рамках теории возмущений, если рассматривать прямоугольный потенциал идеальной КЯ как невозмущенный, а размытие гетерограниц как слабое возмущение $V(z)$ (рис. 4). Применимость теории возмущений оправдана тем, что волновая функция как связанного, так и свободного экситонов быстро затухает в области гетероинтерфейса, где возмущение отлично от нуля.

Волновые функции свободного и связанного экситонов, отвечающие движению экситона как целого в прямоугольной КЯ с идеальными границами, обозначим $\psi_{\text{FE}}(z)$ и $\psi_{\text{BE}}(z)$ соответственно. Пусть этим волновым функциям соответствуют энергии невозмущенных состояний E_{FE}^0 и E_{BE}^0 . Малое возмущение $V(z)$, вызванное слабым размытием гетерограниц, приводит к сдвигу энергий

$$\Delta E_{\text{FE}} = \int \psi_{\text{FE}}^* V \psi_{\text{FE}} d^3r, \quad \Delta E_{\text{BE}} = \int \psi_{\text{BE}}^* V \psi_{\text{BE}} d^3r. \quad (1)$$

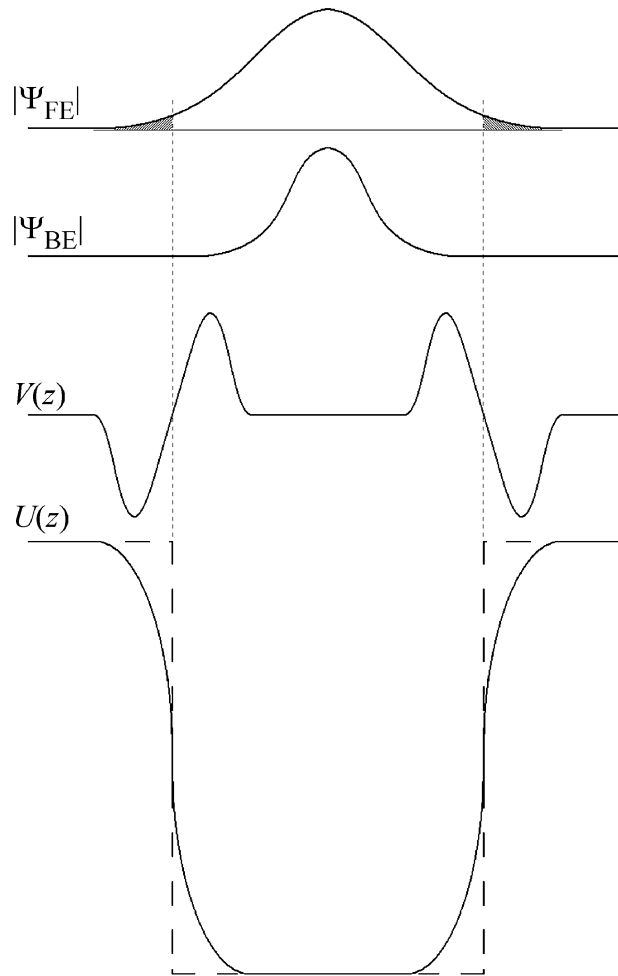


Рис. 4: Невозмущенный потенциал идеальной КЯ – прямоугольный (пунктир), размытие границ КЯ как возмущение $V(z)$, возмущенный потенциал – $U(z)$, волновые функции свободного ($\psi_{FE}(z)$) и связанного на примеси ($\psi_{BE}(z)$) экситонов.

Из-за эффектов локализации ψ_{BE} быстро затухает в области размытия гетерограницы, в которой $V(z)$ и интегралы (1) отличны от нуля. Ввиду того, что волновая функция быстро затухает по мере проникновения в размытый барьер, основной вклад в интеграл (1) будет давать область, где $V(z) > 0$. Поэтому влияние возмущения на свободный экситон сильнее, чем на связанный, и, следовательно, ΔE_{FE} оказывается больше ΔE_{BE} , то есть возмущение будет эффективнее “выталкивать” свободный экситон вверх по энергии. Таким образом, энергия локализации, равная $(E_{FE}^0 + \Delta E_{FE}) - (E_{BE}^0 + \Delta E_{BE})$, возрастает с размытием гетерограниц. Судя по всему, такая динамика будет сохраняться и при большем размытии границы, когда теория возмущений становится неприменимой.

Т а б л и ц а 1

Характеристики экситонных состояний в исследуемых образцах

	QW#1	QW#2	QW#3
Расстояние между линиями BE и $FE_{hh,1s}$, мэВ	5.6 ± 0.5	5.4 ± 0.2	8.2 ± 0.5
Энергия активации состояния BE, мэВ	–	< 3	~ 7
Неоднородное уширение линии $FE_{hh,1s}$, мэВ	5.2 ± 0.3	2.3 ± 0.4	6.8 ± 0.3
Параметр взаимодействия с оптическими фононами (Γ_{LO}), мэВ	72 ± 3	77 ± 4	102 ± 5
Параметр взаимодействия с акустическими фононами (Γ_{ac}), мкэВ/К	17 ± 3	15 ± 3	9 ± 2

4. *Влияние гетерограницы на экситон-фононное взаимодействие.* Для каждой из КЯ доминирующая линия излучения $FE_{hh,1s}$ при низких уровнях возбуждения хорошо описывается контуром Фойхта (вставки на рис. 5). Данная аппроксимация линий $FE_{hh,1s}$, записанных при различных температурах, позволяет определить однородное (лоренцева составляющая) и неоднородное (гауссова составляющая) уширение экситонных состояний в различных КЯ. Полученные таким образом величины использовались для моделирования спектров отражения, записанных при различных температурах. Для этого экситонные состояния в КЯ рассматривались как ансамбль осцилляторов, затухание которых определяет однородное уширение, а разброс по частоте отражает величину неоднородного уширения экситонных уровней. С использованием параметров уширения, определенных по спектрам люминесценции, данная модель позволила описать уширение резонансов, наблюдаемых в спектрах отражения.

С ростом температуры неоднородное уширение контура практически не меняется, в то время как однородное уширение (лоренцева составляющая) монотонно возрастает. Обычно неоднородное уширение линии связывается с наличием дефектов, флуктуаций состава и толщины КЯ [8] и может, по-видимому, рассматриваться как качественная характеристика степени размытия гетерограницы (табл. 1). Однородное уширение линий люминесценции определяется рассеянием экситонов на примесях, акустических и оптических фононах, свободных носителях и других экситонах. В пределе низких накачек рассеяние на свободных экситонах и носителях пренебрежимо мало, в связи с чем температурная зависимость однородного уширения может быть описана выражением [8, 9]

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_{ac}T + \frac{\Gamma_{LO}}{\exp(\hbar\omega_{LO}/kT)}, \quad (2)$$

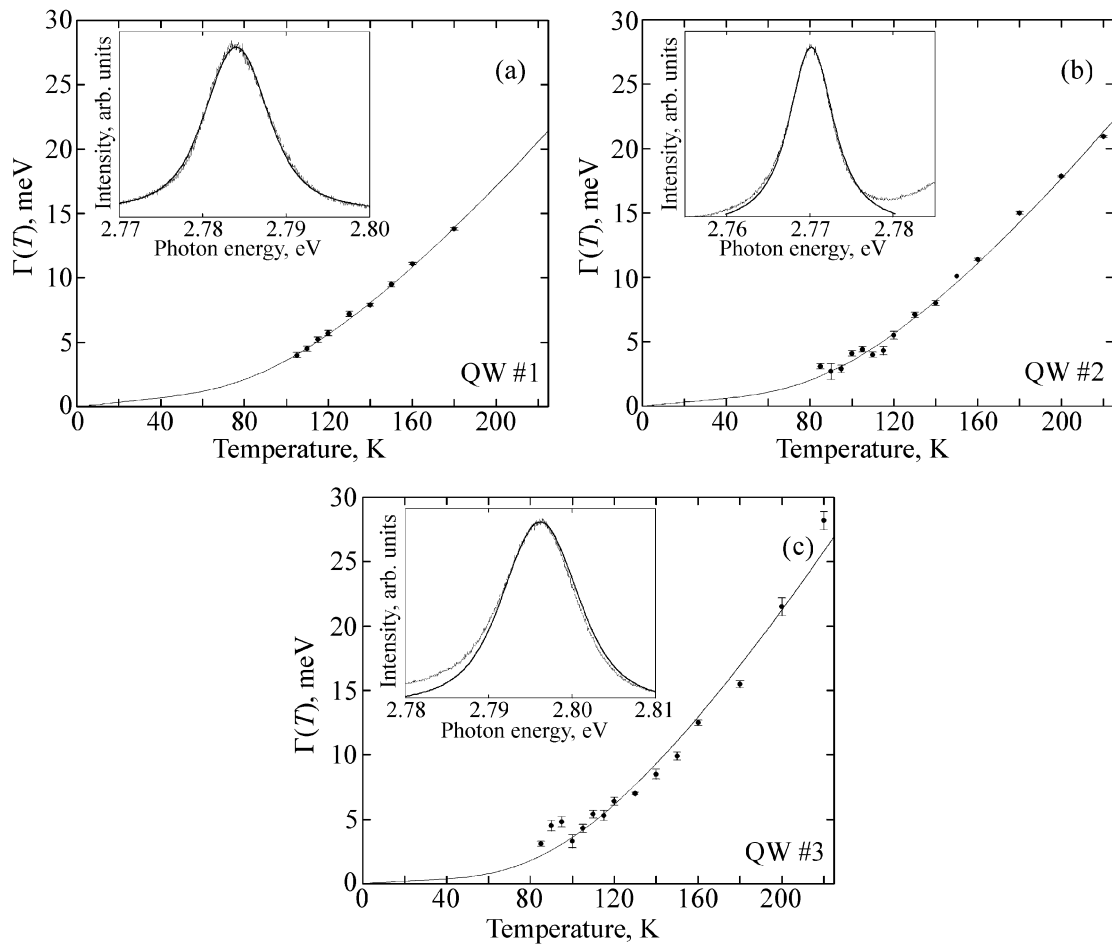


Рис. 5: Температурная зависимость однородной ширины $\Gamma(T)$ линии экситонной люминесценции $FE_{hh,1s}$ с аппроксимацией (2) для QW #1, #2, #3. На вставках: аппроксимации линий экситонной люминесценции $FE_{hh,1s}$ для каждой КЯ при температуре 120 К контуром Фойхта. Незначительное отклонение аппроксимирующей кривой для спектров (b) и (c) вызвано наложением друг на друга крыльев линий $FE_{hh,1s}$ для КЯ в двухямяном образце.

где первое слагаемое, не зависящее от температуры, определяется рассеянием экситонов на примесях и дефектах, а второе и третье описывают взаимодействие экситонов соответственно с акустическими и оптическими фононами. Аппроксимация полученной температурной зависимости Γ выражением (2), приведенная на рис. 5, позволяет определить параметры экситон-фононного взаимодействия (табл. 1). Примечательным фактом является то, что взаимодействие с оптическими фононами в размытой QW #3 оказывается значительно больше, чем в менее размытых ямах.

В литературе [8] неоднократно отмечалось уменьшение экситон-фононного взаимодействия при переходе от объемных полупроводников к полупроводниковым КЯ с тем же составом. Полученные результаты прямо указывают на роль гетерограницы как одного из факторов, определяющих величину экситон-фононного взаимодействия в КЯ с разным качеством интерфейсов. Так как постепенное размытие гетерограницы позволяет реализовать плавный переход от трехмерных систем к двумерным, уменьшение экситон-фононного взаимодействия в квантовых ямах с более резкими границами является ожидаемым результатом. Конкретные механизмы влияния гетерограниц на экситон-фононное взаимодействие могут зависеть от целого ряда факторов и требуют последовательного анализа. Тем не менее, в исследуемом случае доминирующий вклад в усиление взаимодействия экситонов с LO фононами вызван, по-видимому, изменением степени локализации электронов и дырок в направлении, перпендикулярном плоскости КЯ, по мере размытия интерфейсов. В пределе резких интерфейсов следует ожидать быстрого затухания вероятности обнаружить электрон $|\psi_e|^2$ или дырку $|\psi_h|^2$ вне слоя ZnSe для всех состояний, энергия которых мала по сравнению с высотой барьеров в ZnMgSSe. Как следствие, для слабо возбужденных состояний электронно-дырочной пары должны быть одинаковыми характерные размеры локализации электрона и дырки в направлении, перпендикулярном плоскости ямы. Таким образом, в случае идеальных интерфейсов локальная плотность заряда $\rho \sim e \cdot (|\psi_e|^2 - |\psi_h|^2)$ и локальная поляризация, пропорциональная

$$\int_{-\infty}^z \rho(z') dz' \sim \int_{-\infty}^z (|\psi_e|^2 - |\psi_h|^2) dz'$$

(ось Z направлена перпендикулярно плоскости КЯ), близки к нулю как для основного экситонного состояния в КЯ, так и для возбужденных состояний, отстоящих от основного на энергию LO фонона (31.5 мэВ). Очевидно, что при размытии интерфейсов следует ожидать отличной от нуля величины $|\psi_e|^2 - |\psi_h|^2$ в переходных слоях ZnMgSSe из-за разных эффективных масс и эффективных барьеров для электронов и дырок. Таким образом, при наличии в КЯ электронно-дырочной пары появится локальная поляризация, направленная перпендикулярно плоскости ямы. Разная величина поляризации для состояний вблизи дна экситонной зоны и состояний, отстоящих от дна зоны на энергию LO фонона, приведет к усилению экситон-фононного взаимодействия через фрелиховский механизм. В случае сравнительно качественных КЯ средняя величина поляризации и, следовательно, ее среднее изменение при поглощении/испускании фононов будут возрастать по мере размытия интерфейсов, повышая тем самым эффектив-

ность экситон-фононного взаимодействия. Отметим, что аппроксимационные данные в табл. 1 указывают на уменьшение взаимодействия экситонов с акустическими фононами в КЯ с более размытой гетерограницей. Тем не менее, ввиду того, что слагаемое $\Gamma_{ac}T$ в (1) сопоставимо с неоднородным уширением размытой КЯ для широкого диапазона температур, данный вывод является предварительным.

5. Заключение. С помощью измерения спектров стационарной люминесценции и отражения исследовано влияние размытия гетерограницы на свойства экситонных состояний в квантовых ямах Zn(Cd)Se/ZnMgSSe. Показано, что, независимо от степени размытия гетерограниц, структура экситонных состояний во всех КЯ хорошо описывается в рамках представлений о напряженном слое Zn(Cd)Se, толщина которого превышает боровский диаметр экситона. Разная степень диффузии Mg в верхнюю и нижнюю КЯ приводит к различию в форме барьеров КЯ и, как следствие, к смещению экситонных уровней в более размытой КЯ вверх по энергии.

Продемонстрировано, что размытие гетерограниц приводит к усилению экситон-фононного взаимодействия и увеличению энергетического сдвига между максимумами линий излучения свободных и связанных экситонов. Наиболее вероятной причиной усиления экситон-фононного взаимодействия является разная степень локализации электронов и дырок в структурах Zn(Cd)Se/ZnMgSSe с нерезким интерфейсом, которая способствует увеличению экситон-фононной связи через фрелиховский механизм. В свою очередь, явления, определяющие энергетическое расстояние между экситонными линиями, вызваны изменением затухания волновой функции вблизи интерфейсов для локализованных и нелокализованных экситонных состояний. В случае экситонно-примесных комплексов, расположенных возле центра ямы, локализация на дефектах препятствует выталкиванию экситонных уровней интерфейсным потенциалом, увеличивая тем самым их энергию связи.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. Ishibashi and Y. Mori, J. Crystal Growth **138**, 677 (1994).
- [2] M. Strassburg, M. Kuttler, U. W. Pohl, et al., Thin Solid Films **336**, 208 (1998).
- [3] V. I. Kozlovsky and V. P. Martovitsky, Physica B **404** (23-24), 5009 (2009).
- [4] M. D. Tibery, V. I. Kozlovsky, and P. I. Kuznetsov, Phys. Stat. Solidi B **247**(6), 1547 (2010).

- [5] G. Kudlek and J. Gutowski, *J. Luminescence* **52**(1-4), 55 (1992).
- [6] H. Mathieu, P. Lefebvre, and P. Christol, *Phys. Rev. B* **46**, 4092 (1992).
- [7] А. Ф. Адиятуллин, В. В. Белых, В. И. Козловский, В. С. Кривобок и др., *ЖЭТФ* **142**, 1005 (2012).
- [8] A. Venu Gopal, R. Kumar, A. S. Vengurlekar, et al., *J. Appl. Phys.* **87**, 1858 (2000).
- [9] J. Puls, M. Rabe, A. Siarkos, et al., *Phys. Rev. B* **57**, 14749 (1998).

Поступила в редакцию 20 марта 2012 г.