

Фотолюминесценция локализованных экситонов в когерентно-напряженных квантовых ямах ZnS–ZnSe/GaAs(001)

© В.В. Тищенко, Н.В. Бондарь, М.С. Бродин, А.В. Коваленко*

Институт физики Национальной академии наук Украины,
252022 Киев, Украина

* Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Получена 8 февраля 1996 г. Принята к печати 3 июня 1997 г.)

Исследована низкотемпературная фотолюминесценция гетероструктур ZnS–ZnSe, выращенных в виде одиночных квантовых ям путем нетрадиционной технологии — фотостимулированной газофазной эпитаксии (photo-assisted vapor phase epitaxy-PAVPE). Показано, что неомогенность квантовых ям может быть объяснена в рамках модели, основывающейся на разупорядочении гетерограниц между двумя полупроводниками. Установлено, что край подвижности, отделяющий локализованные и нелокализованные состояния в системе экситонов, расположен на 6 мэВ ниже энергии основного состояния "тяжелого" экситона в квантовой яме номинальной толщины $L_z = 11 \text{ \AA}$.

1. Сверхрешетки и квантовые ямы (КЯ) на основе полупроводников ZnS и ZnSe рассматриваются как весьма перспективные структуры для создания лазеров, излучающих в сине-зеленой области спектра, и различных устройств оптоэлектроники, включая бистабильные элементы [1]. Активной областью таких структур служат слои ZnSe, в которых локализуется электронно-дырочный газ, ограниченный с двух сторон потенциальным барьером, созданным ZnS.

Характеристики подобной структуры во многом определяются свойствами гетерограницы, разделяющей два химических различных материала КЯ. Наиболее простой и надежный способ оценки качества гетерограницы — исследование экситонной фотолюминесценции (ФЛ), спектральная форма и ширина полос которой очень чувствительны к отклонениям гетерограниц от планарных [2]. Результаты многочисленных работ, опирающихся в основном на технологии молекулярно-лучевой эпитаксии (МВЕ) и газофазной эпитаксии из металлорганических соединений (МОСVD), показали, что разупорядочение гетерограницы вызывает неоднородное уширение полос экситонной ФЛ [2–5]. В наиболее качественных структурах амплитуда (δL_z) возникающей в результате разупорядочения флуктуации толщины КЯ (L_z) не превышает одного атомного монослоя.

В предлагаемой работе анализируются спектры экситонной ФЛ одиночных КЯ ZnS–ZnSe, выращенных относительно простым, сравнительно недорогим и достаточно гибким методом фотостимулированной газофазной эпитаксии (photo-assisted vapor phase epitaxy — PAVPE). Полученные результаты свидетельствуют об образовании хвоста плотности локализованных состояний (ЛС), энергетическая протяженность которого определяется зависящим от δL_z изменением энергии основного уровня экситона. Анализ поведения полос ФЛ, измеренных в разных областях в плоскости КЯ, в зависимости от плотности мощности возбуждения (I_{exc}) и температуры (T) позволил определить энергию $E_c = 2.991 \text{ эВ}$, соответствующую краю подвижности в системе ЛС.

2. Исследовались одиночные КЯ ZnS (54 Å)–ZnSe (11 Å), выращенные на подложках GaAs(001) в кварцевом реакторе горизонтального типа. Конструкция реактора позволяет достигать значительного температурного градиента в зоне роста (25 град/см), который проводился при достаточно низких температурах в области 200°C. В качестве источников сырья использовались только высокочистые порошки ZnS и ZnSe. Описание деталей роста можно найти в работе [6]. Полученные структуры являются когерентно-напряженными ввиду того, что толщины соответствующих слоев меньше их критических значений ($\sim 100 \text{ \AA}$) появления дислокаций рассогласования. Как следствие, малые δL_z не вызывают изменения деформации в плоскости слоя КЯ.

Во время эксперимента образцы помещались в гелиевый криостат с регулируемой температурой T . Люминесценция возбуждалась непрерывным излучением He–Cd-лазера, длина волны составляла 325 нм, мощность 10 мВ. ФЛ анализировалась спектрометром ДФС-12, сопряженным с системой САМАС и РС, и регистрировалась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79 в режиме счета фотонов.

3. На рис. 1 показан спектр (а) ФЛ, интегральной по поверхности образца (диаметр пятна возбуждения $d = 2 \text{ мм}$ порядка линейных размеров образца), типичный для исследованных КЯ в области края их собственного поглощения. Экситонная природа наблюдаемого излучения подтверждается низкотемпературными измерениями отражения, спектральная зависимость которого приведена на рис. 1, в. Спектры смещены в область больших энергий относительно их положения, известного для объемного ZnSe. Коротковолновое смещение ($\sim 188 \text{ мэВ}$) обусловлено действующими в одном направлении эффектами размерного квантования и упругой деформации сжатия, возникающей за счет рассогласования решеточных параметров ZnSe/ZnS и GaAs. Деформационный вклад в наблюдаемый сдвиг составляет не более 5% [7].

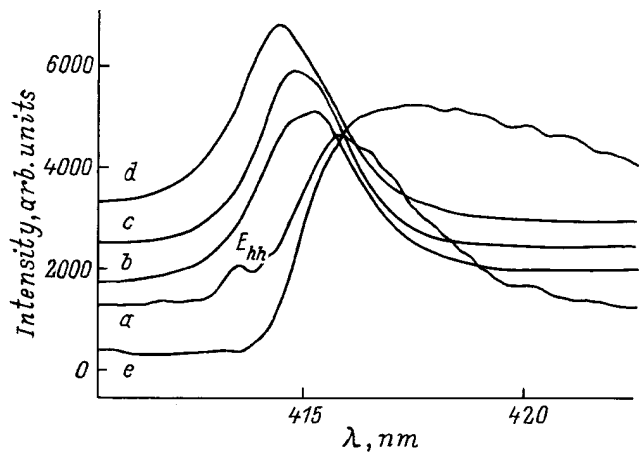


Рис. 1. Интегральная (*a*), локальная (*b–d*) фотолуминесценция и отражение (*e*) КЯ ZnS–ZnSe при $T = 4.5$ К. Спектры *b–d* измерены при различном положении пятна возбуждения на поверхности образца. I_{exc} для *b–d* в 400 раз больше, чем в случае *a*. Спектры смещены по оси интенсивности для наглядности.

Положение доминирующей в спектре *a* на рис. 1 полосы ФЛ (энергия максимума $E_m = 2.980$ эВ из длины волны 415.9 нм) изменяется незначительно от образца к образцу, а сама полоса асимметрична с явно выраженными ступеньками, неэквидистантность которых позволяет отбросить гипотезу формирования ее крыльев за счет переходов с участием фононов. Вместе с тем зависимость E_m от положения пятна возбуждения (диаметром $d = 100$ мкм) на поверхности образца (рис. 1, *b, c, d*) дает основание связать появление ступенек с отсутствием гомогенности исследованных КЯ.

На рис. 2 и 3 показано изменение E_m для различных областей в плоскости КЯ в зависимости от I_{exc} и T . Как правило, с ростом I_{exc} пик ФЛ смещается в область больших энергий, стремясь к своему предельному положению при 2.991 эВ. При этом степень асимметрии полосы увеличивается за счет роста протяженности ее

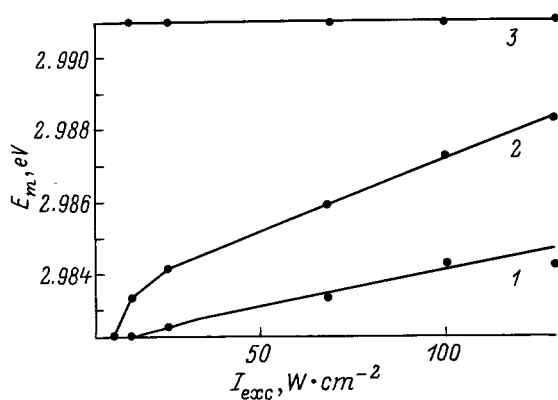


Рис. 2. Зависимость энергетического положения (E_m) максимума фотолуминесценции от интенсивности возбуждения (I_{exc}). 1–3 соответствуют случаям *b–d* на рис. 1. Точки — данные эксперимента, сплошные линии проведены через точки.

низкоэнергетичного крыла. Подобное происходит и при изменении T . Впрочем, существуют участки поверхности, для которых $E_m = 2.991$ эВ и остается постоянным при любых I_{exc} и T , взятых из исследованных интервалов. В этом случае асимметрия полосы ФЛ практически не зависит от I_{exc} , а при увеличении T даже слегка восстанавливается за счет гашения низкоэнергетичного крыла.

Приведенные результаты непосредственно интерпретируются в рамках модели экситонов, локализованных в случайном потенциале, возникающем вследствие разупорядоченности на гетерогранице между слоями ZnS и ZnSe. Рассматриваемая в масштабе боровского радиуса экситона (a_B) разупорядоченность и соответствующие ей флуктуации ширины КЯ неизбежно приводят к появлению двумерного потенциального рельефа и связанного с ним хвоста плотности ЛС, заполнение которого описывается статистикой Ферми–Дирака [8]. Ее применимость к экситонам, которые на достаточном друг от друга удалении ведут себя подобно бозонам, отражает тот факт, что в силу внутренней структуры рассматриваемых квазичастиц каждая отдельно взятая яма возникшего рельефа может локализовать не более одного экситона в случае, когда ее характерный пространственный размер (R_s) сопоставим с a_B .

В свете изложенного представленные на рис. 2 данные отражают эффект увеличения (уменьшения) абсолютной величины энергии химического потенциала вырожденной системы локализованных экситонов при увеличении (уменьшении) ее плотности. Ясно, что при достаточных I_{exc} уровень химического потенциала может достичь края подвижности, что при дальнейшем росте возбуждения обусловит наполнение делокализованных состояний и, как следствие, стабилизацию пика ФЛ вблизи E_c . Причина такой стабилизации кроется в переходе к статистике с функцией распределения квазичастиц, не зависящей от их плотности. Необходимый для этого уровень возбуждения КЯ в отличие от объемных кристаллов вполне достижим на практике, это обстоятельство обусловлено двумерным характером рассматриваемой системы.

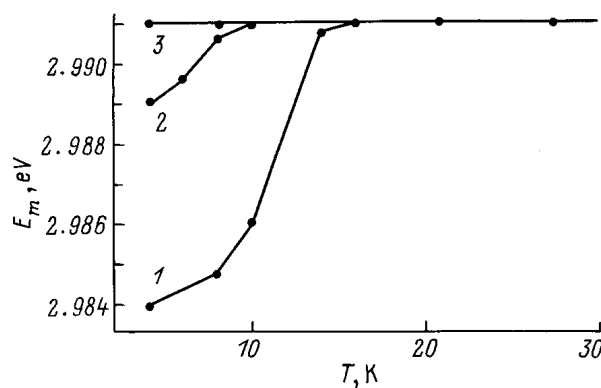


Рис. 3. Зависимость энергетического положения (E_m) максимума фотолуминесценции от температуры (T). 1–3 соответствуют случаям *b–d* на рис. 1. Точки — данные эксперимента, сплошные линии проведены через точки.

Из рис. 2 мы определяем, что в нашем случае E_c соответствует энергии 2.991 эВ. Мы также констатируем, что ширина полосы ФЛ (35÷40 мэВ на уровне 0.1) указывает на соответствие δL_z одному атомному монослою.

Ключевым остается вопрос о соотношении E_c и уровня свободного экситона. Для получения ответа необходимо было бы сравнить ФЛ со спектром ее возбуждения и (или) данными по отражению. В отсутствие измерений возбуждения ФЛ мы обращаем внимание на существование в окрестности минимума кривой отражения слабого пика ФЛ (2.997 эВ/413.5 Å), отчетливо наблюдаемого лишь в интегральном по поверхности образца спектре и обозначенного как E_{hh} на рис. 1, а. С точностью до энергии продольно-поперечного расщепления (1.5 мэВ для ZnSe [9]) минимум отражения определяет частоту экситонного резонанса [10]. Поэтому мы полагаем, что пик E_{hh} появляется в результате излучения свободных экситонов в областях КЯ, имеющих номинальную величину $L_z = 11 \text{ Å}$ (возбуждение практически всей поверхности образца и достигаемые в результате малые плотности благоприятствуют наблюдению E_{hh}). Отсюда следует, что в исследуемых образцах край подвижности расположен на 6 мэВ ниже энергии основного состояния hh экситона в КЯ с $L_z = 11 \text{ Å}$ (уровень lh экситона расположен на 200 мэВ выше по энергии [7]).

Возникает вопрос о природе делокализованных состояний, формирующих излучение в интервале между E_c и E_{hh} (в этом интервале, например, полностью расположено высокоэнергетичное крыло спектра на рис. 1, d). Работы последних лет показывают, что это — состояния экситонов в тех областях КЯ, для которых $R_s < a_B$ [11]. Внутри каждой такой области экситоны двигаются свободно и испытывают рассеяние лишь на ее границах [12]. Исходя из этого, рис. 1, d соответствует областям поверхности, для которых преимущественно $R_s < a_B$.

Таким образом, можно говорить о неомогенности наших КЯ как в смысле разупорядочения гетерограницы, так и в смысле неоднородности на поверхности функции распределения R_s . Последнее обстоятельство, по-видимому, обусловлено поперечной неоднородностью используемых в PAVPE потоков водорода, доставляющих химические реагенты к подложке GaAs.

В заключение отметим, что модель ЛС позволяет достаточно однозначно связать наблюдаемые нами температурные изменения ФЛ с активацией локализованных экситонов и переходом части из них в делокализованные состояния при $T = 15 \text{ K}$. При этом резкая зависимость E_m от T , наблюдаемая в столь малом температурном интервале, обусловлена экспоненциально быстрым изменением плотности ЛС вокруг уровня химического потенциала [8].

Авторы признательны профессору С. Klingshirn за плодотворную дискуссию. Внедрение технологии PAVPE стало возможным благодаря сотрудничеству с доктором Р. Lilley в рамках NATO Linkage Project 971302.

Работа поддержана программой INTAS 94-324, а также Государственным фондом фундаментальных исследований Украины (проект 2.4/86).

Список литературы

- [1] R.A. Reynolds. J. Vac. Sci. Technol. **A**, **7**, 269 (1989).
- [2] П.С. Копьев, И.Н. Уралыцев, Д.Р. Яковлев, А.Л.Л. Эфрос, А.В. Винокурова. ФТП, **22**, 424 (1988).
- [3] H. Kalt, J. Collet, S.D. Baranovskii, Rosari Saleh, P. Thomas, Le Si Dang, J. Cibert. Phys. Rev. B, **45**, 4253 (1992).
- [4] T. Taguchi, Y. Kawakami, Y. Yamado. Physica B, **191**, 23 (1993).
- [5] Н.Н. Леденцов, С.В. Иванов, В.М. Максимов, И.В. Седова, И.Г. Табатадзе, П.С. Копьев. ФТП, **29**, 65 (1995).
- [6] A.V. Kovalenko, V.V. Tishchenko. Japan. J. Appl. Phys., **34**; Suppl. 34-1, 209 (1995).
- [7] V.V. Tishchenko, Y. Partis, E. Anastassakis, N.V. Bondar. Sol. St. Comm., **96**, 793 (1995).
- [8] I.A. Kash, M. Zachau, E.E. Mendez, J.M. Hong. Phys. Rev. Lett., **66**, 2247 (1991).
- [9] S. Rudin, T.L. Reinecke. Phys. Rev. B, **42**, 11218 (1990).
- [10] E. Tossati, G. Harbeke. Nuovo. Cim. B, **22**, 87 (1974).
- [11] B.M. Askinadze, E. Cohen, Azra Ron, L. Pfeiffer. Phys. Rev. B, **47**, 10613 (1993).
- [12] H. Stolz, D. Schwarze, W. von der Osten. Superlatt Microstr., **6**, 271 (1989).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoluminescence of Localized Exitons in Coherently Strained ZnS–ZnSe/GaAs(100) Quantum Wells

V.V. Tishchenko, N.V. Bondar, M.S. Brodyn, A.V. Kovalenko*

Institute of Physics, Ukrainian Academy of Sciences, 252022 Kiev, Ukraine

* Dnepropetrovsk State University, 320625 Dnepropetrovsk, Ukraine

Abstract Low temperature photoluminescence of ZnS–ZnSe single quantum wells (QW) grown by a non-conventional technology of photo-assisted vapor phase epitaxy has been studied. It has been shown that inhomogeneity of QWs can be understood in the frame of a model based on disordering interfaces. It was found that the mobility edge which separates localized states from delocalized ones is 6 meV below the ground state of hh exitons in QW with a nominal width of 11 Å.