Письма в ЖЭТФ, том 104, вып. 2, с. 108 – 113

Изолированные (квантовые) излучатели, сформированные с участием дефектов, в гетероструктуре ZnSe/ZnMgSSe[1)]

В. С. Кривобок[+×2)], *С. Н. Николаев*[+], *С. И. Ченцов*[+×], *Е. Е. Онищенко*[+], *В. С. Багаев*[+], *В. И. Козловский*[+], *С. В. Сорокин*[*], *И. В. Седова*[*], *С. В. Гронин*[*], *С. В. Иванов*[*]

[+]*Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[*]*Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия*

[×]*Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 31 мая 2016 г.

На основе измерений низкотемпературной (5 К) микрофотолюминесценции в гетероструктуре с широкой квантовой ямой ZnSe/ZnMgSSe продемонстрировано существование изолированных (одиночных) дефектов, линии излучения которых претерпевают скачкообразное изменение спектрального положения на несколько мэВ в течение времени порядка 1–10 мин. Нестандартные свойства обнаруженных излучателей объяснены на основе представлений о системах, имеющих значительный дипольный момент в основном состоянии, таких как одиночные донорно-акцепторные пары или их аналоги, расположенные вблизи протяженных дефектов.

DOI: 10.7868/S0370274X16140083

1. Введение. Стандартные спектроскопические методы, которые оперируют интегральными, усредненными по макроскопическому ансамблю величинами, часто оказываются малоэффективными для исследования некоторых типов дефектов в полупроводниках. Принципиальные ограничения касаются, прежде всего, исследования протяженных дефектов, для которых наличие беспорядка приводит не только к изменению локальной структуры (например, диссоциация полной дислокации на две частичные и дефект упаковки [1]), но и формированию сложных систем, возникающих за счет декорирования протяженного дефекта примесями и/или собственными точечными дефектами [2]. Для систематизированного исследования подобных сложных систем необходимо привлечение локальных методов, которые позволяют выделять одиночные объекты и анализировать их свойства [1, 3]. В настоящей работе подобный подход применен для изучения свойств точечных и протяженных дефектов в широкой квантовой яме (КЯ) на основе ZnSe. Измерения микрофотолюминесценции, выполненные при гелиевых температурах, позволили продемонстрировать существование в КЯ связанных с дефектами изолированных (квантовых) излучателей, для которых характерно скачкообразное изменение энергии испускаемых квантов на несколько мэВ в течение 1–10 мин. Обнаруженное поведение объяснено на основе представлений о системах взаимодействующих с окружением за счет наличия значительного дипольного момента в основном состоянии. Простейшим примером такой системы является одиночная донорно-акцепторная пара (ДАП).

2. Описание эксперимента. Для исследований был отобран образец с широкой ZnSe КЯ толщиной 20 нм, размещенной между двумя барьерными слоями $Zn_{0.84}Mg_{0.16}S_{0.12}Se_{0.88}$ толщиной 100 нм. Данная структура была выращена с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на подложке GaAs:Si (001) с электронной проводимостью. В отобранной структуре, несмотря на отсутствие заметных признаков релаксации, возможно образование одиночных протяженных дефектов в барьерных слоях за счет частичной релаксации упругих напряжений сжатия ($\varepsilon \sim 3.3 \cdot 10^{-3}$; изорешеточному к GaAs составу твердого раствора ZnMgSSe соответствует обратное соотношение молярных долей Mg и S). Эти дефекты представляют собой полупетли или частичные дислокации, скользящие с поверхности структуры вглубь и пересекающие КЯ.

Измерения спектров микрофотолюминесценции (МФЛ) проводились в геометрии "на отражение" при температуре 5 К. Помещенные в гелиевый криостат структуры с КЯ, возбуждались излучением непрерывного полупроводникового лазера, работающего

[1)]См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru.

[1)]e-mail: krivobok@lebedev.ru

на длине волны 405 нм. Размер пятна возбуждения на образце составлял приблизительно 3 мм при плотности мощности возбуждения ~ 0.2 Вт/см^2. Увеличенный в 20 раз с помощью микрообъектива и корректирующей линзы фрагмент пятна люминесценции фокусировался на входную щель решеточного спектрографа с линейной дисперсией 1.6 нм/мм. В качестве детектора излучения использовался охлаждаемый жидким азотом многоканальный ПЗС приемник. Изображение, полученное на ПЗС приемнике, соответствовало "спектрально-пространственной" карте сигнала МФЛ (далее, для краткости, карта МФЛ). Выбранная ширина щели в сочетании с размером пикселя ПЗС приемника – 20 мкм обеспечивала спектральное разрешение не хуже 0.04 нм при пространственном разрешении ~ 1 мкм в центральной части матрицы.

С точки зрения излучения дефектов основное отличие КЯ от напряженной пленки ZnSe состоит в наличии интерфейсов, роль которых уменьшается с увеличением толщины КЯ. В частности, интерфейсный потенциал должен выталкивать мелкие уровни примесей и дефектов, расположенных вблизи ZnMgSSe слоев, что может приводить к дополнительному высокочастотному размытию линий излучения [4]. Тем не менее, по нашим оценкам, данные эффекты второстепенны для КЯ толщиной 20 нм, поэтому примесно-дефектное излучение можно приближенно описывать в рамках представлений о тонких напряженных пленках ZnSe/GaAs. В то же время, сравнительно небольшая толщина слоя ZnSe позволяет заметно уменьшить размер ансамбля дефектов, которые дают вклад в спектр излучения. При типичной концентрации фоновых примесей на уровне 10^{15} см$^{-3}$ и объеме анализируемой области $\sim 1 \times 1 \times 0.02$ мкм ($\sim 2 \cdot 10^{-14}$ см^3), вклад в спектр излучения одновременно дают несколько десятков дефектов. Данная оценка исключает систематизированное наблюдение одиночного точечного дефекта, связанного с примесью замещения. Тем не менее, из-за заметного удаления дефектов друг от друга в условиях эксперимента возможно выделение одиночной ДАП или других статистически редких образований, которые возникают при взаимодействии дефектов. При концентрации примесей 10^{15} см$^{-3}$, среднее расстояние между ними ~ 55 нм, а вероятность двум дефектам находится на расстоянии менее 10 нм, составляет приблизительно 0.4 %. Из этих оценок следует, что в объеме размером $12.5 \times 1 \times 0.02$ мкм, в среднем, содержится одна ДАП с расстоянием между донором и акцептором менее 10 нм. То есть пространственное разрешение используемого метода вполне достаточно для выделения объектов такого типа.

3. Донорно-акцепторные пары. На рис. 1 представлены обзорные спектры фотолюминесценции и отражения отобранного образца в спектральном диапазоне 2.5–3.1 эВ, записанные при температуре 5 К. Две наиболее коротковолновые линии в спектре на рис. 1, обозначенные "L" и "L_{LO}" возникают, соответственно, за счет упругого и неупругого рассеяния возбуждающего лазерного излучения. Полоса с максимумом в районе 3.0 эВ ("BE") определяется рекомбинацией экситонов, локализованных в барьерных слоях ZnMgSSe. Два длинноволновых сателлита этой полосы соответствуют фононным повторениям с участием продольных оптических (LO) фононов в ZnMgSSe. Интенсивный пик в области 2.806 эВ (X_{HH}) и плечо в районе 2.821 эВ представляют собой излучение свободных экситонов, сформированных с участием, соответственно, тяжелых и легких дырок в КЯ. Данная интерпретация подтверждается наличием выраженных резонансов в спектре отражения (см. верхнюю кривую на рис. 1). В более длинноволновой области по отношению к линии X_{HH} регистрируется слабое излучение связанных экситонов и сравнительно широкая полоса "DA" с серией фононных (LO) повторений. Форма DA полосы, ее спектральное положение, а также характерное соотношение интенсивностей между фононным LO повторением и бесфононной линией (фактор Хуанга–Рисса) $S = 0.37$, указывают на то, что данная полоса представляет собой излучение разнесенных ДАП в

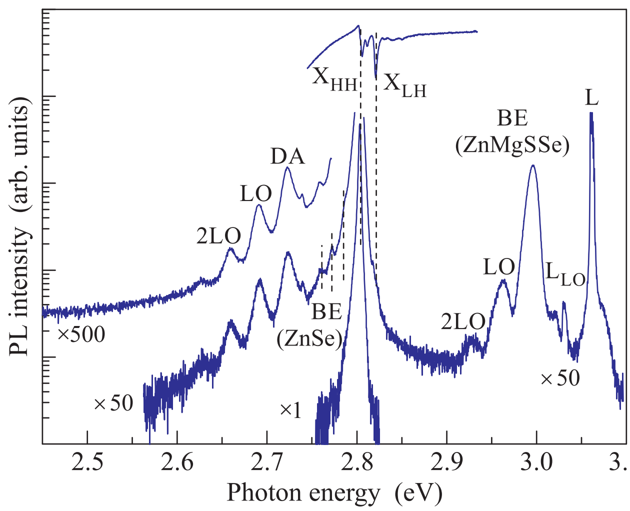

Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектр фотолюминесценции (внизу) и отражения (вверху) отобранной гетероструктуры при температуре 5 К. Размер анализируемой области на образце ~ 1 мм

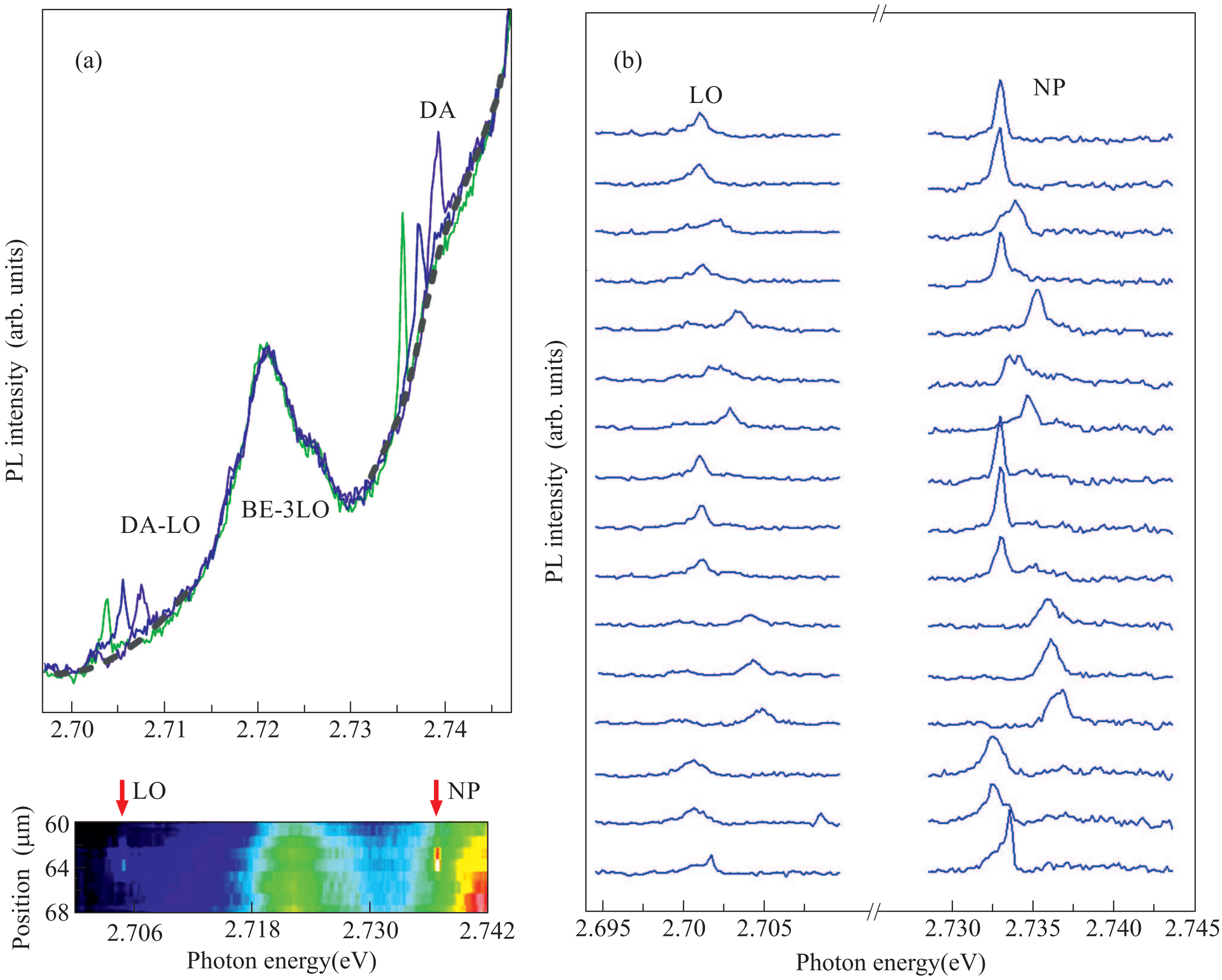

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Пример трех спектров МФЛ, записанных из области размером $\sim 1 \times 1$ мкм с интервалом ~ 10 минут, которые демонстрируют изменение спектрального положения узкой линии со временем. Серый пунктир иллюстрирует границу стационарного сигнала МФЛ. На вставке (внизу) приведен фрагмент карты МФЛ, содержащий "мерцающую" бесфононную линию и ее фононное повторение (помечены стрелками). (b) – Фрагменты спектров МФЛ, соответствующие бесфононной линии на рис. 2a и ее фононному повторению, записанные последовательно с временем накопления 5 мин. Из спектров вычтен стационарный сигнал МФЛ, соответствующий серому пунктиру на рис. 2a

слое ZnSe [5, 6]. В состав подобных ДАП входят водородоподобные доноры и мелкие акцепторы [5, 6]. Энергия активации акцепторов, оцененная по красной границе DA полосы (~ 2.709 эВ) с учетом типичной для ZnSe энергии активации водородоподобных доноров 25–29 мэВ, составляет 80 ± 5 мэВ. В рамках погрешности данная величина соответствует фосфору в подрешетке Se [5] или комплексному акцептору с участием Ga [6].

На рис. 2a представлены фрагменты трех спектров МФЛ в области излучения DA линии, которые были записаны в одной и той же точке последовательно с интервалом ~ 10 мин. В каждом из спектров полоса, расположенная в районе 2.72–2.73 эВ и обозначенная "BE-3LO", представляет собой фононное повторение линии связанного экситона в слое ZnSe с участием трех LO фононов. В отличие от "интегрального" спектра на рис. 1, в спектре МФЛ на рис. 2a, помимо DA полосы, регистрируются узкие пики, спектральное положение которых заметно меняется со временем. Связь каждого из пиков с излучением КЯ подтверждается наличием фононного повторения, отстоящего от безфононной линии на 31.5 мэВ. Спектральное положение пиков (2.734–2.737 эВ) соответствует DA линии в спектре на рис. 1. Кроме того, как видно из вставки на рис. 2a, размер

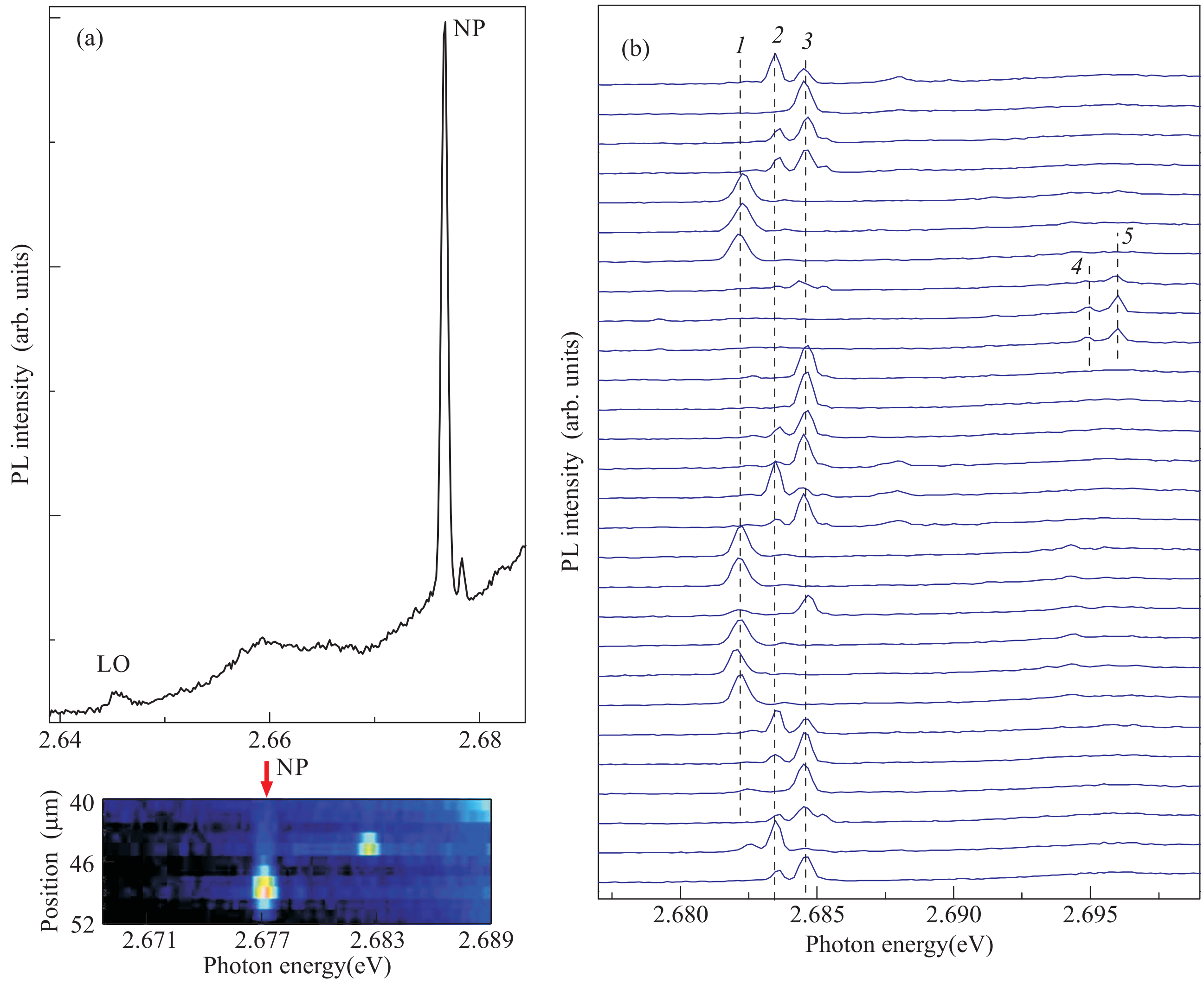

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Спектр микрофотолюминесценции из области размером 1×1 мкм, демонстрирующий изолированный точечный излучатель с энергией кванта, характерной для дислокационного излучения ZnSe. На вставке (внизу) приведен фрагмент карты сигнала МФЛ, содержащий бесфононную линию излучения (NP). (b) – Фрагменты спектров МФЛ, демонстрирующие изменение спектрального положения безфононных линий изолированного излучателя на рис. 3a со временем. Отдельные компоненты помечены цифрами *1–5*. Спектры записаны последовательно с временем накопления 5 мин

излучающей области, ответственной за пики, не превышает 1 мкм, т.е. определяется пространственным разрешением установки. Таким образом, узкие пики на рис. 2 логично связать с излучением одиночных ДАП. Сдвиг пиков относительно оцененной длинноволновой границы DA линии $\sim 24-28$ мэВ с учетом диэлектрической проницаемости ZnSe $\varepsilon_0 = 8.6$ соответствует кулоновскому взаимодействию между заряженными донором и акцептором, которые находятся на расстоянии порядка 6–7 нм друг от друга. Как отмечалось выше, пространственное разрешение используемой системы регистрации позволяет уверенно выделять ДАП такого размера.

Рис. 2b иллюстрирует детали спектрального "мерцания" описанных выше пиков со временем. Спектры на рис. 2b записывались последовательно, с временем накопления 5 мин, и приблизительно таким же интервалом между запусками. Для наглядности, из спектров был вычтен стационарный сигнал МФЛ, соответствующий серым пунктирным линиям на рис. 2a. Как видно из рис. 2b, безфононные линии и соответствующие им фононные повторения одновременно изменяют свое спектральное положение в пределах 4 мэВ, в то время как характерный сдвиг между ними сохраняется и составляет 31.5 мэВ. Это доказывает связь излучателя, ответственного за “мерцающие” пики с решеткой ZnSe. Соотношение интенсивностей между бесфононной линией и фононным LO повторением $S \sim 0.3-0.4$ практически не изменяется и соответствует DA полосе в спектре на рис. 1. Данное наблюдение подтверждает связь пиков с излучением ДАП. При этом пики демонстрируют признаки антикорреляции: их интегральная интенсивность слабо зависит от времени, а присутствие пика на какой-либо фиксированной частоте, радикально уменьшает вероятность появления пика на другой частоте. Перечисленные особенности пиков на рис. 2 подтверждают их связь с одиночным (квантовым) излучателем, линия излучения которого демонстрирует скачкообразное изменение энергии испускаемых квантов на несколько мэВ в течение 1–10 мин. Аналогичные излучатели, но, как правило, меньшей интенсивности и с менее выраженной картиной спектральных биений, наблюдались и в других областях отобранной структуры.

4. Протяженные дефекты. Несмотря на отсутствие выраженных признаков дислокационного излучения в спектре на рис. 1, на картах МФЛ в спектральном диапазоне 2.45–2.7 эВ регулярно наблюдались массивы точечных излучателей со спектральной шириной линии меньшей 1 мэВ. Интенсивность сигнала МФЛ, связанного с такими источниками, демонстрировала насыщение с увеличением плотности мощности возбуждения выше ~ 0.1 Вт/см^2 и, как правило, резко уменьшалась с увеличением температуры до ~ 10 К [7]. В большинстве случаев источники демонстрировали эффекты мерцания, заключающиеся в изменении интенсивности и/или спектрального положения. В редких случаях наблюдалась заметная поляризация излучения [7]. Пример спектра излучателя такого типа приведен на рис. 3a, а вставка рис. 3a иллюстрирует фрагмент соответствующей карты сигнала МФЛ. Как видно из этой вставки, пространственный размер излучателя определяется разрешением установки или близок к нему. Связь излучателя с решеткой ZnSe подтверждается наличием фононного повторения сдвинутого от безфононной (NP) линии на ~ 32.0 мэВ. Спектральное положение безфононной линии и значение фактора Хуанга–Рисса $S \sim 0.1$ характерны для излучения, которое обычно связывается с дислокациями [8]. На основе перечисленных свойств можно предположить, что обнаруженный точечный источник возникает при пересечении слоя ZnSe дислокационной полупетлей или частичной дислокацией, которые скользят с поверхности структуры вглубь, пересекая, таким образом, КЯ. Ввиду сравнительно низкой плотности протяженных дефектов в исследуемой структуре, пространственное разрешение используемой системы регистрации без труда позволяет выделять изолированные объекты такого типа.

Интересной особенностью точечного источника, представленного на рис. 3a, является нестандартный характер мерцания сигнала МФЛ, который иллюстрирует рис. 3b. Из рис. 3b следует, что точечный источник имеет тонкую структуру, состоящую из нескольких компонент, интенсивность которых скачкообразно изменяется со временем. При этом суммарная интенсивность всех компонент тонкой структуры от времени практически не зависит, в то время как между компонентами наблюдаются выраженные признаки антикореляции. Таким образом, свойства пиков на рис. 3 указывают на их связь с одиночным (квантовым) излучателем, линия излучения которого демонстрирует скачкообразное изменение энергии испускаемых квантов на несколько мэВ в течение 1–10 мин.

5. Обсуждение результатов. Несмотря на радикально отличающуюся природу точечных излучателей, представленных на рис. 2, 3, наблюдаются общие черты в характере их мерцаний с течением времени. Отметим, что характер этих мерцаний, представляющий собой квазидискретные спектральные биения на масштабах несколько мэВ в течение времени $\sim 1-10$ мин, не характерен для квантовых точек или известных излучателей на основе одиночных дефектов (см., например, [9]). Возможный механизм нестандартных мерцаний можно объяснить на основе представлений о свойствах одиночной ДАП. До рекомбинации донор и акцептор формирующие ДАП, нейтральны и, как следствие, дипольный момент у системы отсутствует. После рекомбинации дипольный момент системы становится отличным от нуля, что приводит к флуктуациям энергии основного состояния системы, которая зависит от локального электрического поля $\mathcal{E}$ вблизи ДАП:

$$E_g - E_A - E_D = \hbar\omega - \frac{e^2}{\varepsilon \cdot R_{DA}} + (\mathcal{E}, \mathbf{d}_{AD}), \qquad (1)$$

$$\hbar\omega = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{\varepsilon \cdot R_{DA}} - (\mathcal{E}, \mathbf{d}_{AD}), \qquad (2)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны; E_A, E_D – энергия основного состояния акцептора и донора соответственно; R_{DA} – расстояние между донором и акцептором; e – элементарный заряд; ε – диэлектрическая проницаемость, $|\mathbf{d}_{AD}| = e \cdot R_{DA}$ – дипольный момент донорно-акцепторной пары после рекомбинации. Особенность одиночной донорно-акцепторной пары состоит в большой величине дипольного момента, который более чем на порядок превышает аналогичную величину для таких объектов, как изолированный точечный дефект или квантовая точка. Поэтому поправка к энергии, связанная наличием случайного локального поля, радикально возрастает для ДАП. Простые оценки показывают, что при среднем расстоянии между точечными дефектами ~ 60 нм флуктуации электрического поля, вызванные случайной перезарядкой дефектов, приведут к изменениям энергии основного состояния на несколько мэВ, что соответствует масштабам спектральных биений линий на рис. 2b. Очевидно, что описанные представления о системе с большим дипольным моментом в основном состоянии легко обобщить на случай протяженного дефекта со спектром излучения, аналогичным представленному на рис. 3b. В этом случае роль "донора" и "акцептора" играют заряженные оборванные связи или точечные дефекты, расположенные вблизи ядра дислокации.

Отметим, что большие времена, на которых наблюдаются изменения спектров излучения на рис. 2, 3, определяются, по-видимому, медленной перестройкой картины изгиба зон в условиях фотовозбуждения [4, 10]. В этом случае медленные процессы обмена зарядом между КЯ и n-GaAs подложкой должны постепенно приводить к изменению (среднего) зарядового состояния дефектов. С точки зрения изолированного квантового объекта, типа одиночной ДАП, данные изменения всегда будут носить дискретный характер, ввиду определяющей роли лишь ближайшего окружения системы, которое включает небольшое количество перезаряжающихся дефектов.

6. Заключение. Таким образом, в широкой квантовой яме ZnSe/ZnMgSSe обнаружены изолированные (квантовые) излучатели, для которых характерно скачкообразное изменение энергии испускаемых квантов на несколько мэВ в течение времен порядка $\sim 1-10$ мин. Соответствующий разброс спектрального положения линии излучения формирует тонкую структуру, компоненты которой демонстрируют признаки антикорреляции. Связь каждого из обнаруженных излучателей с решеткой ZnSe подтверждена наличием фононного повторения, сдвинутого на 31.5–32 мэВ относительно берфононной линии, что соответствует продольному оптическому фонону в ZnSe. Нестандартные свойства обнаруженных излучателей объяснены на основе представлений о системах, имеющих значительный дипольный момент в основном состоянии. В этом случае взаимодействие дипольного момента с ближайшим окружением системы обеспечивает флуктуирующую поправку к ее энергии. Наиболее простым механизмом образования таких излучателей является рекомбинация электрона и дырки, локализованных на двух центрах, которые формируют донорно-акцепторную пару или ее аналог, расположенный вблизи протяженного дефекта.

Разработка технологии выращивания методом МПЭ гетероструктур с КЯ ZnSe/ZnMgSSe поддерживалась Российским научным фондом (проект # 14-22-00107). Измерение и анализ спектров МФЛ выполнены при финансовой поддержке РФФИ (# 15-32-21036, 16-02-01150, 14-02-01074) и Грантов Президента РФ (МК-5417.2015.2). Работа выполнена при поддержке Программы Повышения Конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

1. C. Li, Y. Wu, T. J. Pennycook, A. R. Lupini, D. N. Leonard, W. Yin, N. Paudel, M. Al-Jassim, Y. Yan, and S. J. Pennycook, Phys. Rev. Lett. **111**, 096403 (2013).
2. L. Zhang, J. L. F. Da Silva, J. Li, Y. Yan, T. A. Gessert, and S.-H. Wei, Phys. Rev. Lett. **101**, 155501 (2008).
3. N. Dotti, F. Sarti, S. Bietti, A. Azarov, A. Kuznetsov, F. Biccari, A. Vinattieri, S. Sanguinetti, M. Abbarchi, and M. Gurioli, Phys. Rev. B **91**, 205316 (2015).
4. А. Ф. Адиятуллин, В. В. Белых, В. И. Козловский, В. С. Кривобок, В. П. Мартовицкий, С. Н. Николаев, ЖЭТФ **142**(5), 1005 (2012).
5. G. Neu, E. Tournie, C. Morhain, M. Teisseire, and J.-P. Faurie, Phys. Rev. B **61**(23), 15789 (2000).
6. S. Lany and J. Hamann, ISOLDE Collaboration, V. Ostheimer, H. Wolf, and Th. Wichert, Physica B **302–303**, 114 (2001).
7. См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru.
8. M. Kutrowski, T. Wojtowicz, G. Cywinski, L. V. Titova, E. Martin, X. Liu, J. K. Furdyna, and M. Dobrowolska, J. Appl. Phys. **97**, 013519 (2005).
9. J. Seufert, R. Weigand, G. Bacher, T. Kummell, A. Forchel, K. Leonardi, and D. Hommel, Appl. Phys. Lett. **76**, 1872 (2000).
10. A. F. Adiyatullin, S. V. Shevtsov, D. E. Sviridov, V. I. Kozlovsky, A. A. Pruchkina, P. I. Kuznetsov, and V. S. Krivobok, J. Appl. Phys. **114**, 163524 (2013).