Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 2, с. 96 – 101

Нестандартные особенности взаимодействия одиночных люминесцентных центров, сформированных ядрами частичных дислокаций в CdTe и ZnSe, с продольными оптическими фононами[1)]

В. С. Кривобок[2)], *С. Н. Николаев, В. С. Багаев, С. И. Ченцов, Е. Е. Онищенко, А. А. Пручкина*

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 мая 2021 г.
После переработки 22 июня 2021 г.
Принята к публикации 23 июня 2021 г.

С помощью измерений низкотемпературной (5 K) микрофотолюминесценции исследованы отдельные люминесцентные центры, формируемые ядрами частичных дислокаций в пленке CdTe/Si и квантовой яме на основе ZnSe. Показано, что для данных центров характерно заметное взаимодействие с продольными оптическими (LO) фононами, квазиимпульс которых соответствует центру зоны Бриллюэна. В то же время относительные интенсивности LO- и 2LO-фононных повторений на порядок отличаются от величин, предсказываемых формулой Хуанга–Рис, которая описывает интенсивности многофононных LO-повторений для примесных люминесцентных центров. Нестандартное распределение интенсивности фононных повторений приписано изменению кривизны адиабатических потенциалов (дефект частоты), которое возникает за счет неустойчивости структуры связей в дислокационном ядре по отношению к состоянию электронной подсистемы.

DOI: 10.31857/S1234567821140081

1. Введение. Хорошо известно, что в полярных полупроводниках сильное взаимодействие электронной подсистемы люминесцентных центров с продольными оптическими (LO) фононами приводит к появлению в спектрах излучения (поглощения) эквидистантных полос, относительная интенсивность которых описывается формулой, впервые полученной Хуангом и Рис [1]:

$$I_n = \exp(-S)\frac{S^n}{n!}, \tag{1}$$

где n – номер фононного повторения, S – фактор Хуанга–Рис. Характерными примерами являются, в частности, различные каналы излучательной рекомбинации, формируемые точечными дефектами при низких температурах – связанные экситоны, донорно-акцепторные пары, изоэлектронные центры и др., см. рис. 1.

Универсальность (1) при описании люминесцентных центров, имеющих разную природу, определяется тем, что данное выражение является следствием принципа Франка–Кондона, примененного к системе, в которой равновесная атомная конфигурация зависит от электронного состояния, см. упрощенную конфигурационную диаграмму на рис. 1c. В рамках приведенной на рис. 1c иллюстративной модели матричный элемент перехода пропорционален скалярному произведению сдвинутых друг относительно друга волновых функций двух гармонических осцилляторов. Простые вычисления этого скалярного произведения при условии, что начальное состояние соответствует основному колебательному подуровню $n = 0$, а кривизна адиабатического потенциала не меняется в процессе перехода ($\beta = \beta_1 = \beta_2$), приводят к формуле (1) с фактором Хуанга–Рис $S = \frac{a^2\beta}{2\hbar\omega}$, где a описывает относительный сдвиг минимумов на конфигурационной диаграмме, а $\hbar\omega$ – энергия фонона. Используя строгий формализм, выражение (1) можно получить для общего случая, если доминирует фрелиховский механизм электрон-фононного взаимодействия [2–5].

В то же время, по крайней мере, для некоторых люминесцентных центров, электронный переход сопровождается изменением кривизны адиабатических потенциалов, см. например, [6]. Данное явление обычно упоминается как "дефект частоты", так как разная кривизна неизбежно приводит к отличию фононных частот в начальном и конечном (электронных) состояниях. Подобная ситуация, характерная для некоторых центров окраски в алмазах [7–9], реализуется в случае, если жесткость/структура связей чувствительна к состоянию электронной подсистемы. Следует отметить, что в современной литературе

1)См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

2)e-mail: kolob7040@gmail.com

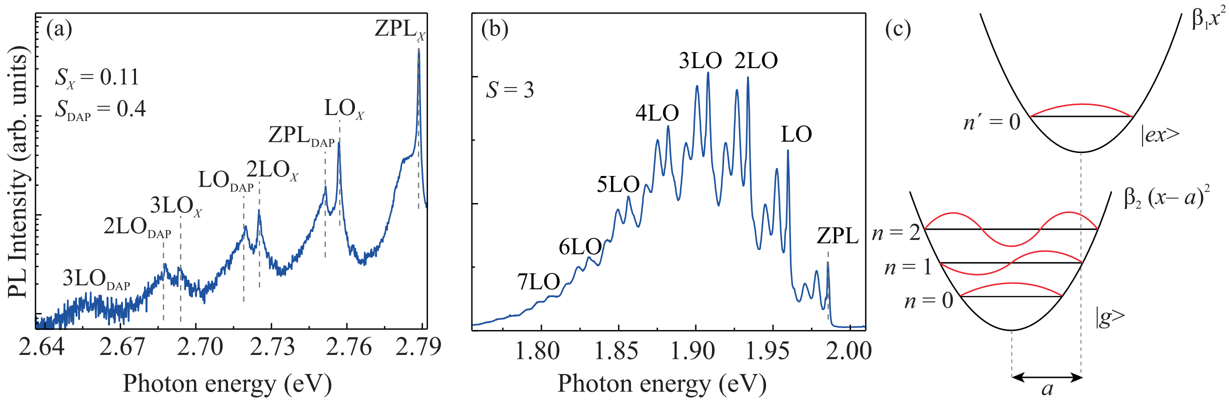

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a), (b) – Примеры типичных спектров низкотемпературной (5 K) фотолюминесценции для центров с различными значениями фактора Хуанга–Рис (S): $S \sim 0.11$ (экситонно-примесные комплексы в ZnSe, X), $S \sim 0.4$ (донорно-акцепторные пары ZnSe, DAP), $S \sim 3$ (примесь кислорода O_{Te} в ZnTe, (b)). Подробное описание данных спектров приведено в дополнительном материале. (c) – Схема основного и возбужденного состояния в модели Франка–Кондона. $|g\rangle$ и $|ex\rangle$ – символизируют основное и возбужденное состояние электронной подсистемы, соответственно

известны теоретические работы, которые рассматривают либо явления, связанные с дефектом частоты, либо явления, связанные со сдвигом на конфигурационной диаграмме [10, 11]. В то же время, насколько нам известно, последовательный теоретический анализ свойств люминесцентных центров учитывающий и частотный дефект, и относительный сдвиг минимумов, до настоящего времени не проводился. Очевидно, что в этом случае интенсивность фононных LO-повторений не будет описываться выражением (1). Это, в частности, хорошо видно на примере приведенной выше иллюстративной модели: скалярные произведения волновых функций двух гармонических осцилляторов теперь зависят не только от a, но и от отношения β_1/β_2, описывающего перестройку адиабатических потенциалов.

В данной работе на основе измерений низкотемпературной (5 K) микрофотолюминесценции (МФЛ) исследованы отдельные (квантовые) излучатели, формируемые ядрами частичных дислокаций в кубических полупроводниках CdTe и ZnSe. Установлено, что для данных люминесцентных центров, несмотря на определяющую роль фрелиховского взаимодействия, относительные интенсивности фононных LO-повторений могут приблизительно на порядок отличаться от величин, предсказываемых формулой Хуанга–Рис. Обнаруженные изменения, принципиально отличающие дислокации от точечных дефектов в ZnSe и CdTe, можно описать, если принять во внимание изменение кривизны адиабатических потенциалов. Предпосылки к существованию подобных изменений следуют из недавних *ab-initio* расчетов [12], в которых делается вывод о зависимости характера реконструкции связей в дислокационном ядре от состояния электронной подсистемы.

2. Дислокационная люминесценция в CdTe и ZnSe. В данной работе для исследований дислокационной МФЛ были отобраны образцы пленок теллурида кадмия, выращенных на кремнии (CdTe/Si), и квантовые ямы ZnSe/ZnMgSSe. В случае пленок CdTe/Si рассогласование решеток Si и CdTe приводит к пластической релаксации упругих напряжений и формированию частичных дислокаций [13, 14]. Плотность дислокаций находится на уровне 10^6 см$^{-2}$. В случае квантовой ямы ZnSe, несмотря на отсутствие заметных признаков релаксации, возможно образование одиночных протяженных дефектов в барьерных слоях за счет частичной релаксации упругих напряжений сжатия $\varepsilon \sim 3.3 \cdot 10^{-3}$. Эти дефекты представляют собой полупетли или частичные дислокации, скользящие с поверхности структуры вглубь и пересекающие квантовые ямы. Подробное описание образцов приведено в дополнительном материале. Считается, что среди прочих протяженных дефектов в соединениях A_2B_6 основной вклад в люминесценцию дают 90° частичные дислокации [15–17]. Для измерений фотолюминесценции пленка помещалась в гелиевый криостат. В случае CdTe/Si поверхность образца возбуждалась непрерывным лазерным излучением ($\lambda = 532$ нм, стабильность мощности $< 2\,\%$). Диаметр пятна возбуждения на образце составлял ~ 1 мм. При исследовании квантовой ямы ZnSe/ZnMgSSe использовалось лазерное излучение с длиной волны 405 нм. С помощью собирающей линзы излучение люминесценции фокусировалось на входную щель решеточного монохроматора, оснащенного ПЗС матрицей [14]. Однако при "макроскопических" измерениях вклад в люминесценцию дает ансамбль протяженных дефектов, и на увеличение интегральной интенсивности могут влиять различные факторы, такие как влияние других излучательных процессов или взаимодействие с фононами, отличными от продольных оптических. Соответственно, для анализа особенностей электрон-фононного взаимодействия более информативным является исследование люминесценции отдельных излучателей. В данной работе это было реализовано с помощью измерений МФЛ, при которых образец жестко крепился на микровставку с микрообъективом и помещался в криостат. Остальные детали эксперимента были аналогичны процессу измерения фотолюминесценции. Высокое, порядка 1 мкм, пространственное разрешение реализовывалось за счет совмещения увеличенного изображения поверхности образца с плоскостью ПЗС матрицы [14]. Спектральное разрешение было не хуже 0.1 мэВ.

Спектр люминесценции пленки CdTe/Si приведен на рис. 2a. В спектре пленки CdTe/Si доминирует бесфононная линия, связанная с дислокационным излучением (Y, 1.47 эВ), и серия ее фононных LO-повторений [14, 15, 17]. Интегральная интенсивность бесфононной линии примерно на порядок превышает интегральную интенсивность первого фононного повторения (Y-LO), что является типичным случаем для дислокационного излучения CdTe, отвечающего $S \sim 0.1$ [18]. В то же время, интегральная интенсивность второго фононного повторения (Y-2LO) сопоставима с интегральной интенсивностью Y-LO. Таким образом, в приведенном примере относительные интенсивности бесфононной люминесценции LO- и 2LO-фононных повторений не описываются выражением (1). Как будет показано ниже, данная особенность наблюдается и для отдельных люминесцентных соответствующих Y линии. Мы связываем данную особенность с изменением кривизны адиабатических потенциалов в процессе оптического перехода.

Следует отметить, что интенсивность одиночных излучателей, связанных с ядрами частичных дислокаций в CdTe/Si, сильно зависит от поляризации света, что позволяет их уверенно выделять на фоне неполяризованного сигнала люминесценции [14, 19, 17]. Максимальная интенсивность МФЛ $I_{\max}$ достигается, если плоскость линейной поляризации, задаваемая вектором **E** и оптической осью, содержит направление распространения (**D**) 90° частичной дислокации. Минимальная интенсивность $I_{\min}$ соответствует ситуации, когда проекция вектора **D** на плоскость, задаваемую **E** и оптической осью, минимальна.

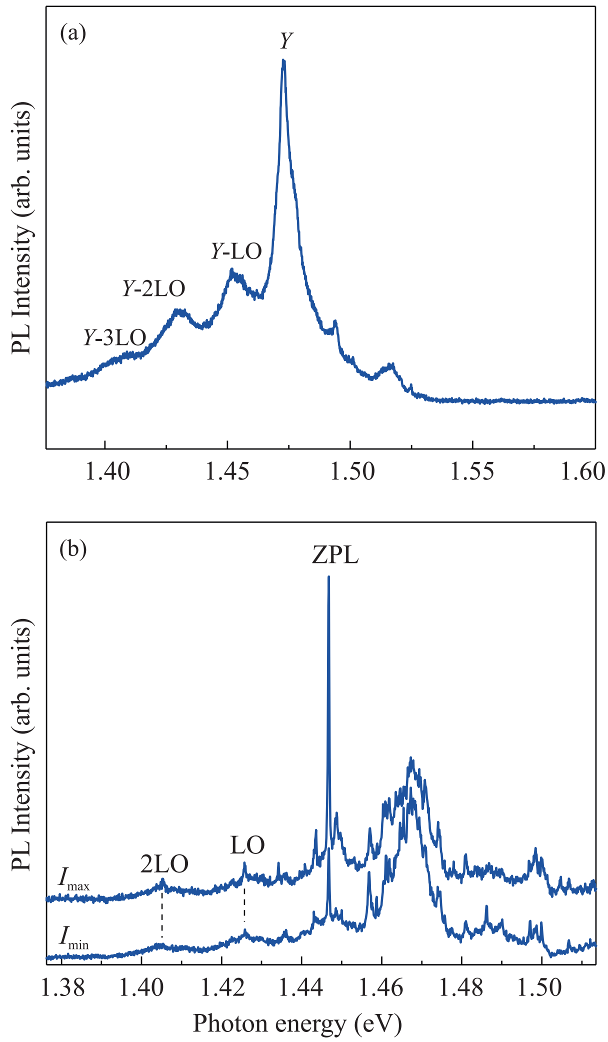

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Спектр фотолюминесценции пленки CdTe/Si, содержащей дислокации, записанный при температуре 5 К. (b) – Пример спектра МФЛ отдельного люминесцентного центра, сформированного частичной дислокацией, записанный для двух разных поляризаций. ZPL – обозначает бесфононную линию. Температура 5 К

На рисунке 2b приведен типичный спектр МФЛ для области дислокационного излучения в двух перпендикулярных поляризациях света. В спектре МФЛ видна узкая бесфононная линия (ZPL, 1.447 эВ), соответствующая коротковолновому хвосту Y линии на рис. 2a. Данная линия, быстро гаснущая с температурой (см. дополнительные материалы), представляет собой люминесценцию одиночного цен-

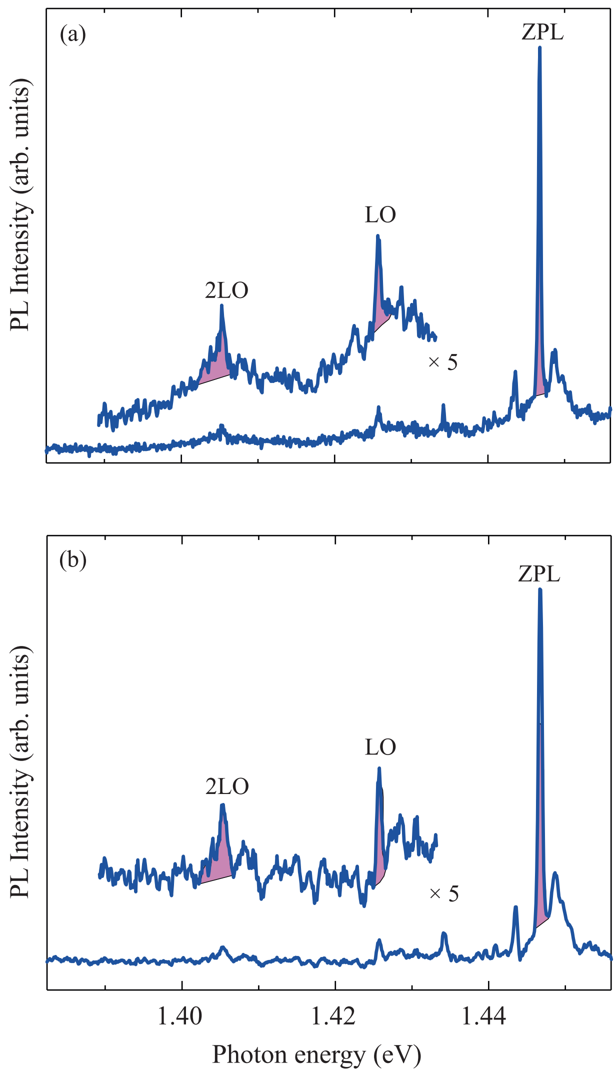

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Пример отдельного люминесцентного центра, сформированного частичной дислокацией в пленке CdTe/Si. (b) – Результат вычитания двух спектров на рис. 2b, в котором подавлен неполяризованный люминесцентный фон. ZPL – обозначает бесфононную линию. Температура 5 K

тра, сформированного ядром частичной дислокации. Также регистрируются фононные повторения, соответствующие возбуждению одного (LO, 1.426 эВ) и двух (2LO, 1.405 эВ) оптических фононов. Соответствующий фрагмент спектра более подробно приведен на рис. 3a. Энергетические сдвиги между линиями воспроизводят энергию LO фонона CdTe, соответствующего центру зоны Бриллюэна (21 мэВ). Таким образом, заметный вклад других типов фононов исключен. Значение S для одиночного люминесцентного центра, рассчитанное как соотношение соответствующих площадей (см. рис. 3a), составило $0.072 \pm \pm 0.007$. В свою очередь, согласно модели Хуанга–Рис, это означает, что соотношение интегральных интенсивностей между вторым и первым фононным повторением должно быть $S/2 = 0.036 \pm 0.004$. В то же время, соотношение интенсивностей, измеренное экспериментально, составляет 0.72 ± 0.07 и, таким образом, более чем на порядок превышает значение, ожидаемое из формулы (1).

Чтобы по возможности устранить вклад фонового сигнала люминесценции, относительные интенсивности фононных повторений были также оценены другим способом. Для этого вклад фонового сигнала МФЛ убирался путем вычитания спектра, соответствующего продольной поляризации ($I_{\max}$), из спектра, соответствующего поперечной ($I_{\min}$). Результат представлен на рис. 3b. Таким образом, было получено значение $S = 0.067 \pm 0.007$. Соотношение интенсивностей LO и 2LO фононных повторений составило 0.61 ± 0.06. Небольшое отличие от оцененного выше значения 0.72 ± 0.07 может быть связано с влиянием фонового сигнала МФЛ и с изменением степени поляризации для фононных повторений. Тем не менее, отклонения от формулы (1) для описанного люминесцентного центра находятся далеко за пределами данной ошибки. Отклонения от формулы (1), при которых заметно возрастает интенсивность именно 2LO-фононного повторения, мы наблюдали и для других одиночных люминесцентных центров, связанных с дислокациями в CdTe/Si, см. дополнительный материал.

Качественно аналогичная ситуация наблюдается и в случае дислокационной МФЛ ZnSe при температуре 5 K. На рис. 4 приведен типичный спектр излучения отдельной (частичной) дислокации, пересекающей ZnSe квантовую яму, размещенную внутри ZnMgSSe барьеров [20]. В спектре доминирует интенсивная бесфононная линия, соответствующая одиночному люминесцентному центру (ZPL, 2.677 эВ), а также фононные LO- (2.645 эВ) и 2LO- (2.616 эВ) повторения. Энергетический сдвиг между линиями $\sim$ 31 мэВ типичен для LO фононов в ZnSe с квазиимпульсом вблизи центра зоны Бриллюэна. При сравнении интегральных интенсивностей фононных повторений оказывается, что значение S, рассчитанное как соотношение площади ZPL линии к площади LO линии (см. рис. 4), составляет 0.061 ± 0.002. В свою очередь, согласно модели Хуанга–Рис, это означает, что соотношение интенсивностей между вторым и первым фононным повторением должно быть $S/2 = 0.031 \pm 0.001$. В то же время, соотношение интенсивностей, измеренное экспериментально, составляет 0.58 ± 0.05, что на порядок превышает значение, ожидаемое из формулы (1).

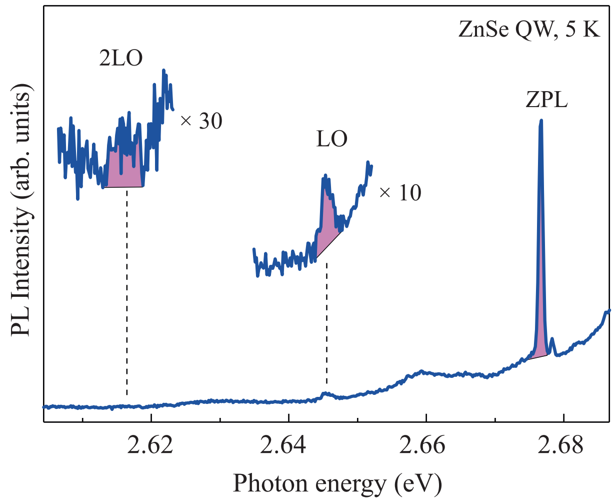

Рис. 4. (Цветной онлайн) Пример отдельного люминесцентного центра, сформированного дислокацией в квантовой яме (QW) на основе ZnSe. ZPL – обозначает бесфононную линию. Температура 5 K

Следует отметить, что с увеличением n линии фононных повторений демонстрируют уширение, см. рис. 4. Тем не менее, величина этого уширения приблизительно соответствует типичным временам жизни LO фононов за счет их ангармонического распада. Поэтому данный эффект не влияет на выводы, сделанные выше.

Таким образом, из представленных экспериментальных данных следует, что для отдельных люминесцентных центров, формируемых ядрами частичных дислокаций в CdTe и ZnSe, наблюдается качественное отличие от формулы Хуанга-Рис, несмотря на доминирующую роль фрелиховского электрон-фононного взаимодействия.

3. Обсуждение результатов. Исходя из доступных *ab-initio* расчетов следует, что в CdTe реконструкция связей в ядре частичной дислокации зависит от состояния электронной подсистемы [12] (для ZnSe аналогичные расчеты, насколько нам известно, отсутствуют). Поскольку состояние электронной подсистемы меняется в процессе перехода, можно предположить, что переход в дислокационном ядре сопровождается частичной перестройкой оборванных связей и, следовательно, напряжений в ближайшей окрестности дислокации. В этом случае, адиабатические потенциалы должны иметь разную кривизну, а интенсивность LO-фононных повторений – демонстрировать качественное отклонение от формулы Хуанга-Рис.

Отличия можно наглядно продемонстрировать, используя рассмотренную выше иллюстративную модель. За счет ее простоты несложно получить относительные интенсивности бесфононного перехода и фононных LO-повторений в случае если $\beta_1 \neq \beta_2$. Интенсивности по прежнему будут определяться скалярными произведениями волновых функций двух гармонических осцилляторов, которые теперь зависят не только от параметра a, но и от соотношения кривизны потенциалов $\gamma = \sqrt{\beta_1/\beta_2}$. Результаты расчетов соответствующих скалярных произведений приведены в дополнительном материале. Из этих расчетов следует, что если соотношение между интенсивностью первого фононного повторения и бесфононной линией $I_1/I_0 = S$, то соотношение интенсивностей между вторым и первым фононным повторением описывается выражением:

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{S}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1-\gamma}{1+\gamma}\right)^2 / S = \\ = \frac{S}{2} + \frac{1-\gamma}{1+\gamma} + \frac{1}{2S}\left(\frac{1-\gamma}{1+\gamma}\right)^2. \qquad (2)$$

Из (2) следует, что в системах с малым S, к которым за счет протяженного характера излучающих состояний относятся дислокации [18], при $\gamma \neq 1$ I_2/I_1 существенно отличается от значения $S/2$, предсказываемого выражением (1). Кроме того, в пределе $S \ll \left|\frac{1-\gamma}{1+\gamma}\right|$

$$\frac{I_2}{I_0} \to \frac{1}{2}\left(\frac{1-\gamma}{1+\gamma}\right)^2. \qquad (3)$$

Таким образом интенсивность второго фононного повторения оказывается вовсе не зависящей от S. В свою очередь, для соотношения интенсивностей третьего и второго фононного повторений можно получить следующее выражение:

$$\frac{I_3}{I_2} = \frac{S}{3}\left(S + 3\frac{1-\gamma}{1+\gamma}\right)^2 / \left(S + \frac{1-\gamma}{1+\gamma}\right)^2. \qquad (4)$$

В знаменателе (4) параметр S фигурирует с отличной от нуля добавкой. Поэтому в пределе малых S соотношение $I_3/I_2 \to 3S$.

Приведенные выше качественные рассуждения демонстрируют, что в системах с малым значением S действительно возможно аномальное возрастание относительной интенсивности 2LO-фононных повторений (по отношению к интенсивностям LO- и 3LO-) при наличии даже сравнительно небольшого дефекта частоты. По-видимому, именно такая ситуация реализуется в спектрах дислокационной МФЛ, приведенных на рис. 3, 4. В свою очередь, основной причиной заметного изменения кривизны адиабатических потенциалов, приводящих к дефекту частоты, может быть перестройка оборванных связей в ядрах частичных дислокаций [12].

В целом, полученные результаты создают предпосылки для метода оценки изменения жесткости связей в процессе излучательного перехода, который не требует измерений спектров поглощения/возбуждения люминесценции или экспериментов с изотопически чистыми материалами [7–9]. Метод состоит в анализе относительных интенсивностей бесфононной полосы, LO- и 2LO-фононных повторений, чувствительность которых к локальному изменению жесткости связей вытекает из качественных соображений в рамках принципа Франка-Кондона. Признаком изменения жесткости связей являются заметные отклонения от значений, предсказываемых формулой Хуанга–Рис. Следует отметить, что альтернативной причиной отклонений также могут быть поправки, связанные с ангармонизмом. Для реализации описанного выше подхода необходим последовательный теоретический анализ, учитывающий и дефект частоты, и относительный сдвиг минимумов на конфигурационной диаграмме.

Таким образом, при гелиевых температурах получены спектры излучения отдельных люминесцентных центров, сформированных ядрами частичных дислокаций в CdTe и ZnSe. Показано, что для данных центров характерно заметное взаимодействие с продольными оптическими фононами, приблизительно соответствующими центру зоны Бриллюэна. В то же время, в отличие от точечных дефектов, для люминесцентных центров, сформированных дислокациями, распределение интенсивности между бесфононным переходом и повторениями с участием продольных оптических фононов не описывается формулой Хуанга–Рис. В частности, наблюдается резкое увеличение относительной интенсивности полосы, соответствующей испусканию двух продольных оптических фононов. Обнаруженное увеличение интенсивности приписано изменению кривизны адиабатических потенциалов (дефекту частоты), который возможен за счет неустойчивости структуры связей в дислокационном ядре по отношению к состоянию электронной подсистемы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант # 19–32–90176, раздел 2 и Грант # 19–02–00952, раздел 3).

Авторы благодарны М. В. Кондрину за плодотворное обсуждение полученных результатов.

1. K. Huang and A. Rhys, Proc. R. Soc. London A **204**, 406 (1950).
2. J. J. Markham, Rev. Mod. Phys. **31**(4), 956 (1959).
3. K. Huang, Contemp. Phys. **22**(6), 599 (1981).
4. A. Alkauskas, M. D. McCluskey, C. G. van de Walle, J. Appl. Phys. **119**, 181101 (2016).
5. Y. Zhang, J. Semicond. **40**(9), 091102 (2019).
6. Е. Ф. Шека, УФН **104**(8), 593 (1971).
7. E. A. Ekimov, V. S. Krivobok, S. G. Lyapin, P. S. Sherin, V. A. Gavva, and M. V. Kondrin, Phys. Rev. B **95**(9), 094113 (2017).
8. E. A. Ekimov, P. S. Sherin, V. S. Krivobok, S. G. Lyapin, V. A. Gavva, and M. V. Kondrin, Phys. Rev. B **97**(4), 045206 (2018).
9. E. A. Ekimov, S. G. Lyapin, K. N. Boldyrev, M. V. Kondrin, R. Khmelnitskiy, V. A. Gavva, T. V. Kotereva, M. N. Popova, Письма в ЖЭТФ **102**(11), 811 (2015).
10. T. H. Keil, Phys. Rev. **140**(2A), 601 (1965).
11. M. de Jong, L. Seijo, A. Meijerink, and F. T. Rabouw, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 16959 (2015).
12. K. E. Kweon, D. Aberg, and V. Lordi, Phys. Rev. B **93**, 174109 (2016).
13. Yu. Sidorov, I. Loshkarev, I. Sabinina, E. Trukhanov, V. Varavin, M. Yakushev, and A. Kolesnikov, Phys. Status Solidi C **13**, 425 (2016).
14. V. S. Krivobok, S. I. Chentsov, S. N. Nikolaev, M. A. Chernopitssky, E. E. Onishchenko, A. A. Pruchkina, V. P. Martovitskiy, V. S. Bagaev, D. G. Ikusov, D. V. Marin, N. N. Mikhailov, and M. V. Yakushev, Appl. Phys. Lett. **115**, 232102 (2019).
15. U. Hilpert, J. Schreiber, L. Worschech, L. Horing, M. Ramsteiner, W. Ossau, and G. Landwehr, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 10169 (2000).
16. S. Hildebrandt, H. Uniewski, J. Schreiber, and H. Leipner, J. Phys. III **7**, 1505 (1997).
17. 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).
18. P. J. Dean, Phys. Status Solidi A **81**, 625 (1984).
19. C. Li, J. Poplawsky, Y. Wu, A. R. Lupini, A. Mouti, D. N. Leonard, N. Paudel, K. Jones, W. Yin, M. Al-Jassim, Y. Yan, and S. J. Pennycook, Ultramicroscopy **134**, 113 (2013).
20. В. С. Кривобок, 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, Письма в ЖЭТФ **104**, 107 (2016).