

03,10,16

Проявление анизотропии интерфейсов в квантовых ямах CdTe/CdZnTe

© Л.В. Котова¹, R. Andre², H. Mariette^{2,3}, В.П. Кочерешко¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Institut Neel CNRS, Grenoble, France

³ Japanese-French laboratory for Semiconductor Physics and Technology J-F AST, CNRS, Universite Grenoble Alpes, University of Tsukuba, Japan

E-mail: kotova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 11 мая 2023 г.

В окончательной редакции 11 мая 2023 г.

Принята к публикации 12 мая 2023 г.

Исследованы спектры поляризованного отражения от структуры с одиночной квантовой ямой и асимметричными Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te/CdTe/Cd_{0.4}Mg_{0.6}Te барьерами. Измерены параметры Стокса отраженного света. В исследуемой структуре с асимметричными барьерами в области экситонных резонансов обнаружено явление двулучепреломления света, вызванное пониженной симметрией интерфейсов по сравнению с объемом.

Ключевые слова: квантовая яма, экситоны, анизотропия, интерфейс.

DOI: 10.21883/FTT.2023.07.55851.80

1. Введение

Обладая высоким структурным совершенством и уникальными оптическими свойствами, полупроводниковые соединения A^{II}B^{VI}, в частности CdTe и ZnTe, в основном используются в качестве модельного объекта для исследования новых физических явлений. К сожалению, до сих пор их использование для приложений не настолько широко распространено из-за быстрой деградации. Одной из причин, затрудняющих широкое практическое использование гетероструктур на основе соединений CdTe и ZnTe, является заметное рассогласование их кристаллических решеток. В результате, на границах раздела возникают механические напряжения, которые могут приводить даже к разрушению структуры [1].

В настоящее время соединения A^{II}B^{VI} все больше рассматриваются как перспективные материалы для солнечной энергетики [2]. CdTe является одним из ведущих материалов, используемых в тонкопленочных фотоэлектрических (ФЭ) устройствах благодаря некоторым из его основных свойств, таких как способность допускать легирование как *n*-, так и *p*-типа, относительно высокий коэффициент поглощения фотонов в видимом диапазоне. Прямая ширина запрещенной зоны составляет $E_g \sim 1.514$ eV при комнатной температуре, что близко к оптимальной ширине запрещенной зоны для преобразования солнечной энергии [3]. Несмотря на ширину запрещенной зоны, близкую к оптимальной, наибольшая на сегодняшний день эффективность преобразования энергии в солнечном элементе CdTe, достигнутая с использованием поликристаллического CdTe, составля-

ет 21% (это намного меньше предела Шокли–Квиссера $\sim 32\%$ для однопереходной ячейки). Исследования показывают, что включение барьера Cd_{1-x}Mg_xTe в структуру солнечного элемента может улучшить напряжение холостого хода [4] и, в конечном счете, эффективность элемента.

Эмпирически известно, что „хорошие“ приборы на основе кубических полупроводников получаются, если они изготовлены, например, в направлении [110] и „плохие“, если изготовлены в перпендикулярном направлении. Отчасти это обусловлено тем, что эти направления соответствуют направлениям развития дислокаций. Но именно интерфейсы являются местом максимального рассогласования кристаллических решеток контактируемых материалов и, следовательно, местом зарождения дислокаций. Поэтому исследование свойств интерфейсов является важнейшей практической задачей.

В настоящей работе было проведено подробное экспериментальное исследование спектров поляризованного отражения от структуры с квантовой ямой с асимметричными барьерами. Обнаружено явление двулучепреломления, вызванное пониженной симметрией интерфейса в гетероструктуре. Ранее проявление пониженной симметрии интерфейса наблюдалось в спектрах фотолюминесценции гетероструктур типа-II, в которых экситон „привязан“ непосредственно к интерфейсу [5]. В этом случае анизотропия проявлялась в локальных свойствах структуры. В отличие от работ [6,7], в данной работе пониженная симметрия интерфейса проявлялась в диэлектрическом отклике структур типа-I, где экситон

не привязан к интерфейсу, но распределен по всей квантовой яме. Удивление вызывает то, что экситон с его большим радиусом может чувствовать атомную структуру отдельного интерфейса с толщиной в один монокристаллический слой.

2. Эксперимент

Экспериментально исследовалась структура CdTe/Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te с одиночной квантовой ямой (КЯ) шириной 8 nm, выращенная в направлении [001] методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Структура характеризовалась асимметричными барьерами, один из которых был Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te, а другой барьер — на основе Cd_{0.4}Mg_{0.6}Te (рис. 1). Высота этих барьеров отличалась более чем в три раза. Параметры структуры приведены в подписи к рис. 1. Для буферного слоя использовался Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te толщиной 1000 nm. Подложка имела состав Zn 4%. Благодаря буферному слою большой толщины барьерный слой оказывался ненапряженным и все механические напряжения прикладывались к квантовой яме.

Спектры отражения получены с помощью монохроматора с фокусным расстоянием 0.5M и зарегистрированы ССД-детектором. Для регистрации спектров пропускания и отражения использована галогенная лампа в качестве источника света.

На рис. 2 представлен спектр отражения изучаемой структуры. Для первоначальной идентификации линий в спектре отражения мы воспользовались результатом работы [8], в которой анализировалась форма контура экситонного отражения. В этой работе было показано, что форма контура экситонного отражения определяется интерференцией света, отраженного от поверхности и от КЯ. В зависимости от набега фазы при прохождении

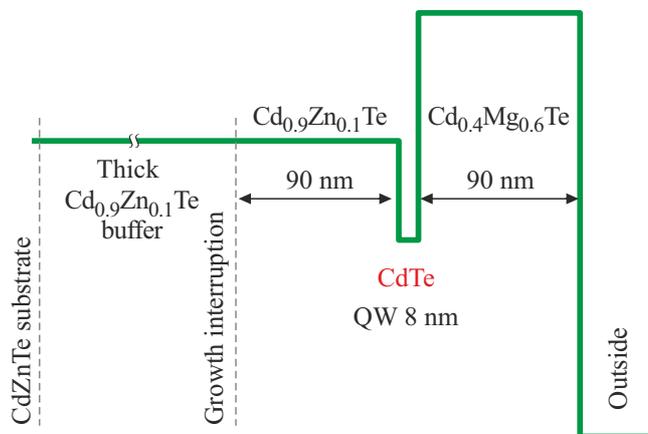


Рис. 1. Схема исследованной структуры. Гетероструктура с одиночной квантовой ямой CdTe, шириной 8 nm, и асимметричными барьерами Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te и Cd_{0.4}Mg_{0.6}Te, шириной 90 nm каждый. Буферный слой с содержанием Zn 10%, толщиной порядка 1 μm.

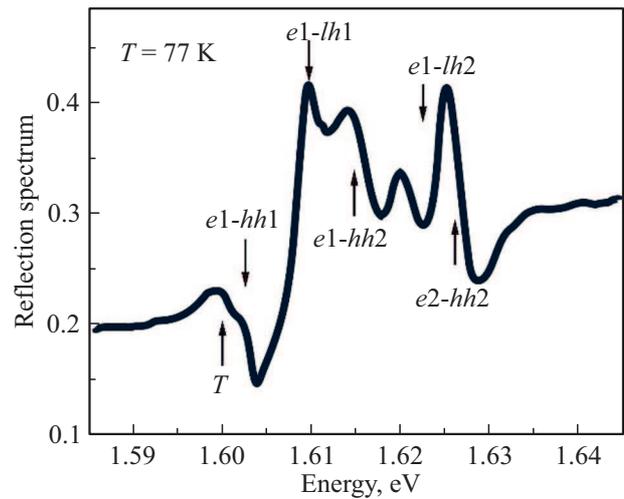


Рис. 2. Спектр отражения структуры с квантовой ямой и с асимметричными барьерами снятые при температуре 77 K. Стрелками показаны оптические переходы в экситонные состояния с тяжелыми и легкими дырками. Идентификация этих переходов выполнена на основе расчетов и подробно описана в статье [9].

света от поверхности до КЯ и обратно форма спектра может сильно меняться.

Она может принимать форму максимума, форму минимума или „дифференциальную“ форму — с ростом энергии интенсивность сперва растет до максимума, затем убывает до минимума и опять возвращается на средний уровень, или „обратную дифференциальную“ форму — сперва минимум, потом максимум [8]. Это позволило идентифицировать спектральные особенности на энергиях 1.601, 1.604, 1.612 и 1.620 eV как относящиеся к различным состояниям экситона в квантовой яме CdTe (рис. 2).

Также были измерены спектры поляризованного отражения при нормальном и наклонном падении света от структуры. При наклонном падении света наблюдалось явление конверсии поляризаций из линейной в циркулярную. Это явление связано с гиротропией квантовых ям и было детально исследовано в наших предыдущих работах [10,11]. При нормальном падении света в структуре с симметричными барьерами конверсии поляризаций не наблюдалось, а при наклонном падении света степень круговой поляризации составляла всего несколько процентов [12]. В сравнении с этим, в структуре с асимметричными барьерами была обнаружена большая величина конверсии, достигающая десятков процентов, даже при нормальном падении света (рис. 3). Максимальная величина круговой поляризации отраженного света наблюдалась, когда падающий свет был линейно поляризован вдоль осей [100] или [010]. Если падающий свет был поляризован вдоль осей [110] или [110], круговая поляризация отраженного света превышала 2% (рис. 4).

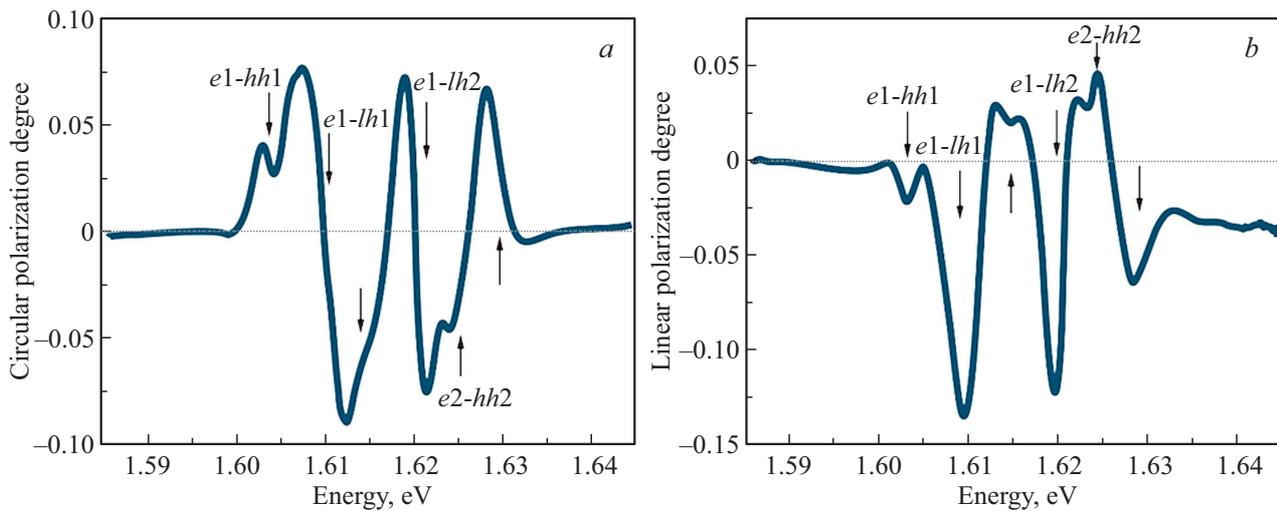


Рис. 3. Степень поляризации света, отраженного от структуры с асимметричными барьерами при нормальном падении света, линейно поляризованного в направлении [100]. А) степень круговой поляризации P_{cir} , В) степень линейной поляризации в осях [110] и $[1\bar{1}0]$ повернутых на 45 градусов относительно поляризации падающего света $P_{lin'}$. Стрелками отмечены особенности, наблюдаемые в спектре отражения (рис. 2).

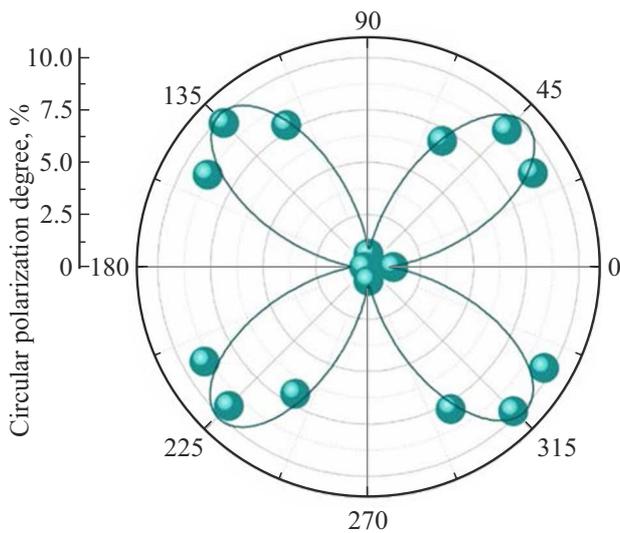


Рис. 4. Зависимость степени круговой поляризации отраженного света от асимметричной структуры с квантовой ямой от направления плоскости поляризации падающего света. Кристаллографические оси [110] и $[1\bar{1}0]$ соответствуют направлениям 0 и 90 градусов соответственно.

На рис. 3 представлены спектральные зависимости степени круговой поляризации света P_{cir} и линейной поляризации $P_{lin'}$

$$P_{cir} = \frac{R^{\sigma^+} - R^{\sigma^-}}{R^{\sigma^+} + R^{\sigma^-}}, \quad P_{lin'} = \frac{R^{x'} - R^{y'}}{R^{x'} + R^{y'}}. \quad (1)$$

Спектральные особенности этих зависимостей совпадают со спектральными особенностями спектров отражения, как отмечено на рис. 2 стрелками. Заметим, что минимумы в зависимости $P_{lin'}(\omega)$ совпадают с

нулями в зависимости $P_{cir}(\omega)$ как и следует из формул для степени круговой и линейной поляризации света, представленных в разделе „Обсуждения результатов“.

Преобразование линейной поляризации света в круговую, в данном случае очевидно связано с явлением двулучепреломления с оптической осью, лежащей в плоскости КЯ и направленной вдоль кристаллографических направлений [110] или $[1\bar{1}0]$. В принципе, деформация может приводить к оптической анизотропии и двулучепреломлению. Однако, несмотря на то, что исследуемые структуры действительно напряженные, эти напряжения не могут приводить к появлению выделенной оси в плоскости структуры. Действительно, двулучепреломление проявляется только в асимметричной структуре и отсутствует в симметричной при одинаковых механических напряжениях [12]. Естественно предположить, что двулучепреломление связано с асимметрией интерфейсов, так как структуры различаются только интерфейсами.

В работе [5] на примере КЯ типа-II ZnSe/BeTe было показано, что в КЯ с симметрией D_{2d} , на основе кубических полупроводников со структурой цинковой обманки, отдельный интерфейс имеет симметрию C_{2v} с осью второго порядка в направлениях [110] или $[1\bar{1}0]$. Такая пониженная симметрия может приводить к интерфейсному двулучепреломлению света в области экситонных резонансов. Однако на втором (противоположном) интерфейсе в КЯ ось второго порядка всегда ортогональна оси на первом интерфейсе. В результате, так-как в обычной, симметричной КЯ экситон одинаково чувствует оба интерфейса, анизотропия отдельного интерфейса не проявляется. В нашем случае, проявление оптической анизотропии связано с асимметрией КЯ, когда противоположные интерфейсы заведомо различаются.

3. Обсуждение результатов

В спектрах отражения на рис. 2 наблюдается очень много особенностей, что не типично для структуры с одиночной КЯ. Первоначальная идентификация линий в спектре проводилась по форме контура экситонного отражения от КЯ. Форма контура экситонного отражения позволяет определить расстояние от поверхности до КЯ [8] и установить какие линии относятся к экситону в яме, а какие к другим резонансам. Действительно, коэффициент отражения от структуры, содержащей квантовую яму r :

$$r = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}e^{2i\varphi}}{1 - r_{10}r_{QW}e^{2i\varphi}} r_{QW}. \quad (2)$$

Здесь t — коэффициенты пропускания границей вакуум–кристалл со стороны кристалла и t_{01} — со стороны вакуума, r_{01} и r_{10} — коэффициенты отражения на границе вакуум–кристалл со стороны вакуума и кристалла, r_{QW} — коэффициент отражения от КЯ, $\varphi = k(d + L/2)$ — набег фазы при прохождении света от поверхности до ямы, d — толщина покрывающего КЯ слоя, k — волновой вектор света.

Пренебрегая многократными отражениями и квадратичным по r_{QW} вкладом, получим для наблюдаемого коэффициента отражения

$$R = |r|^2 \approx R_0 \left[1 + 2 \frac{t_{01}t_{10}}{r_{01}} \operatorname{Re} \{ r_{QW} e^{2i\varphi} \} \right]. \quad (3)$$

Таким образом, форма спектра отражения определяется сдвигом фаз φ световых волн, отраженных от поверхности и от КЯ. Толщина наружного барьера в структуре составляет 90 nm, показатель преломления света в CdMgTe в этой спектральной области равен $n \approx 2.45$. В этом случае набег фазы световой волны при прохождении барьерного слоя примерно равен $\pi/2$. Это позволяет идентифицировать спектральные особенности на энергиях 1.601, 1.604, 1.612 и 1.620 eV как относящиеся к различным экситонным резонансам в КЯ (рис. 2) [8]. Форма контура экситонного отражения от барьера CdZnTe такая же, как и от ямы (см. рис. 2). Так как этот барьер находится на том же расстоянии от поверхности набег фазы световой волны, отраженной от ямы и от слоя CdZnTe при прохождении слоя от ямы до поверхности практически одинаков. Для более детальной идентификации линий в спектре были проведены расчеты уровней энергии и сил осциллятора оптических переходов в экситонные состояния в КЯ [9]. Результат такой идентификации показан стрелками на рис. 2 и 3.

Амплитудный коэффициент отражения света от квантовой ямы в окрестности одиночного экситонного резо-

нанса [13] равен

$$r = \frac{i\Gamma_0}{\omega_0 - \omega - i(\Gamma_0 + \Gamma)}, \quad (4)$$

здесь Γ_0 — радиационное затухание экситона, Γ — нерadiационное затухание экситона, ω_0 — резонансная частота экситонного перехода.

Пусть на поверхность образца вдоль оси $z \parallel [001]$ падает свет, линейно поляризованный вдоль осей $x \parallel [100]$ и $y \parallel [010]$. Степень круговой поляризации отраженного света

$$2iP_{cir} = r_x r_y^* - r_y r_x^*, \quad (5)$$

оси $x' \parallel [110]$ и $y' \parallel [1\bar{1}0]$, $r_{x'}$, $r_{y'}$ — амплитудные коэффициенты отражения в осях x' и y' .

Степень линейной поляризации отраженного света в осях x' и y' повернутых на 45° относительно осей x и y :

$$2P_{lin'} = r_{x'} r_{y'}^* + r_{y'} r_{x'}^*. \quad (6)$$

Степень линейной поляризации отраженного света в осях x и y :

$$2P_{lin} = r_x r_y^* - r_y r_x^*. \quad (7)$$

Из-за анизотропии интерфейсов в гетероструктурах [5,14] происходит смешивание состояний легких и тяжелых дырок на интерфейсе. В результате, коэффициенты отражения света, поляризованного вдоль осей $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ в области экситонных резонансов, могут сильно отличаться. Теория предсказывает, что различаются радиационные затухания экситона Γ_0 , а все остальные экситонные параметры ω_0 и Γ одинаковы [15,16]. Тогда для степени круговой поляризации света, отраженного от структуры, получим

$$P_{cir} = \frac{\Gamma_0^x \Gamma_0^y \Delta\omega (\tilde{\Gamma}^x - \tilde{\Gamma}^y)}{|\Delta\omega - i\tilde{\Gamma}^x|^2 |\Delta\omega - i\tilde{\Gamma}^y|^2}, \quad (8)$$

здесь $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$, $\tilde{\Gamma} = (\Gamma_0 + \Gamma)$.

Из этой формулы видно, что степень круговой поляризации P_{cir} обращается в нуль на резонансных частотах экситона. При этом максимальная степень круговой поляризации отраженного сигнала наблюдается, когда падающий свет поляризован вдоль осей $x \parallel [100]$ и $y \parallel [010]$ и минимальная для света поляризованного вдоль $x' \parallel [110]$ и $y' \parallel [1\bar{1}0]$ (рис. 4).

Для степени линейной поляризации в осях x' и y' :

$$P_{lin'} = \frac{\Gamma_0^x \Gamma_0^y [(\Delta\omega)^2 + \tilde{\Gamma}^x \tilde{\Gamma}^y]}{|\Delta\omega - i\tilde{\Gamma}^x|^2 |\Delta\omega - i\tilde{\Gamma}^y|^2}. \quad (9)$$

Видно, что степень линейной поляризации в повернутых осях не меняет знак и стремится к нулю вдали от экситонных резонансов.

Оценим эти величины. Из экспериментальной зависимости (рис. 3) для линейной поляризации $P_{lin'}(\omega)$ получаем

$$P_{lin'} = \left(\frac{\Gamma_0^x}{\tilde{\Gamma}^x} \frac{\Gamma_0^y}{\tilde{\Gamma}^y} \right) \approx 0.15.$$

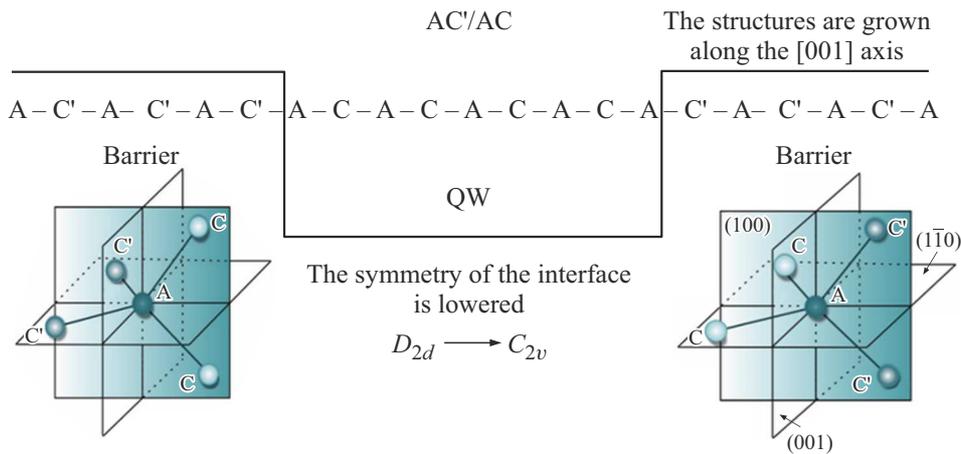


Рис. 5. Структура интерфейса вблизи гетероперехода двух кубических полупроводников с симметрией цинковой обманки, имеющих общий анион C'/A/CA.

Отсюда $\frac{\langle \Gamma_0 \rangle}{\langle \Gamma \rangle} \approx 0.387$. Т.е. нерadiационное затухание примерно в 3 раза больше радиационного. Похожая величина получается и из спектра отражения (рис. 2). Действительно, амплитуда линии в спектре отражения порядка $\frac{\langle \Gamma_0 \rangle}{\langle \Gamma \rangle} \sim 0.5$.

Максимум и минимум в спектральной зависимости $P_{cir}(\omega)$, отстоят по частоте на величину $\Delta\omega \approx \Gamma$. Тогда следует

$$(P_{circ}^{max} - P_{circ}^{min}) \approx P_{lin}^{max} \frac{(\Gamma_0^x - \Gamma_0^y) + (\tilde{\Gamma}^x - \tilde{\Gamma}^y)}{2\langle \tilde{\Gamma} \rangle}. \quad (10)$$

Отсюда $\Gamma_0^x/\Gamma_0^y \approx 2.5$. Эта величина по порядку величины близка к той, что наблюдалась в квантовых ямах типа-II ZnSe/BeTe [14].

Такая анизотропия радиационного затухания экситона вызвана смешиванием состояний легких и тяжелых дырок, вызванным низкой симметрией отдельного интерфейса (C_{2v}) по сравнению с симметрией всей квантовой ямы (D_{2d}). Как было показано в статьях [5,7] интерфейсная анизотропия возникает из-за ориентации химических связей в структурах на основе цинковой обманки (рис. 5).

В кристаллах со структурой цинковой обманки валентные химические связи выстроены вдоль направлений [110] или $[1\bar{1}0]$. В результате, при прохождении через интерфейс тяжелые дырки с волновой функцией превращаются в легкие дырки с волновой функцией $(X \mp iY) \pm 2Z$ [15,16]. Это проявляется в том, что вероятность оптических переходов между зоной проводимости и дырочными состояниями, локализованными вблизи интерфейсов, различаются для света, поляризованного вдоль направлений [110] и $[1\bar{1}0]$.

В структурах типа-II электрон и дырка находятся в разных слоях, в этом случае экситон локализован непосредственно на самом интерфейсе, и анизотропия интерфейсов проявляется в локальных свойствах структуры. В рассмотренном нами случае анизотропия интерфейсов

проявляется в анизотропии диэлектрического отклика, то есть в макроскопической характеристике структуры.

В симметричных структурах волновая функция экситона „касается“ обоих интерфейсов. Несмотря на низкую симметрию каждого из интерфейсов в яме, в этом случае, экситон „чувствует“ симметрию всей ямы т.е. D_{2d} . В асимметричной структуре интерфейсы разные и экситон сильнее чувствует только один из барьеров, имеющих симметрию C_{2v} , т.е. выделенную ось [110] в плоскости ямы.

4. Заключение

В работе исследованы спектры поляризованного отражения от структуры с квантовыми ямами типа-I с асимметричными Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te/CdTe/Cd_{0.4}Mg_{0.6}Te барьерами. Измерены параметры Стокса отраженного света. В структуре с асимметричными барьерами обнаружено явление двулучепреломления света в области экситонных резонансов. Это явление связано с ориентацией химических связей на интерфейсах в гетероструктурах на основе полупроводников со структурой цинковой обманки.

До сих пор интерфейсная анизотропия исследовалась в структурах типа-II, в которых экситон „сидит“ непосредственно на интерфейсе. В исследованных структурах с квантовыми ямами типа-I экситон не привязан к отдельному интерфейсу, но заполняет всю яму. Тем не менее, благодаря асимметрии барьеров, в таких ямах также проявляется оптическая анизотропия интерфейсов. Обнаружено, что различие сил осциллятора экситона для двух поляризаций в этих структурах сравнимо с величиной, наблюдавшейся в структурах типа-II ZnSe/BeTe.

Еще одна особенность исследованных спектров связана с тем что эффект двулучепреломления на экситоне с легкой дыркой (рис. 3) заметно больше чем на экситоне

с тяжелой. Но именно легкие дырки непосредственно контактируют с интерфейсами, а тяжелые находятся преимущественно в кулоновском поле электрона [9]. Волновые функции тяжелых дырок, конечно, несколько искажены из-за анизотропии барьеров, но непосредственно к интерфейсу они не прикасаются. Поэтому и эффект двулучепреломления на них заметно меньше.

Благодарности

Авторы благодарят Л.Е. Голуба и Е.Л. Ивченко за полезные обсуждения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.J. Dunstan, A.D. Prins, B. Gil, J.P. Faurie. *Phys. Rev. B* **44**, 8, 4017 (1991).
- [2] Comprehensive Guide on Organic and Inorganic Solar Cells. Fundamental Concepts to Fabrication Methods. A volume in Solar Cell Engineerin / Ed. Md. Akhtaruzzaman, Vidhya Selvanathan. ISBN 978-0-323-85529-7. Academic Press (2022).
- [3] S. Kasap, P. Capper. Springer handbook of electronic and photonic materials. Springer Science & Business Media (2007).
- [4] A.Z. Al-Attili, D. Burt, Z. Li, N. Higashitarumizu, F. Gardes, Ya. Ishikawa, Sh. Saito. *Sci. Rep.* **12**, 7465 (2022).
- [5] A.V. Platonov, V.P. Kochereshko, E.L. Ivchenko, G.V. Mikhailov, D.R. Yakovlev, M. Keim, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 17, 3546 (1999).
- [6] O. Krebs, P. Voisin. *PRL* **77**, 1829 (1996).
- [7] Е.Л. Ивченко, А.А. Торопов, Р. Voisin. *ФТТ* **40**, 1925 (1998).
- [8] Е.Л. Ивченко, П.С. Копьев, В.П. Кочерешко, И.Н. Уральцев, Д.Р. Яковлев, С.В. Иванов, Б.Я. Мельцер, М.А. Калицкий. *ФТП* **22**, 5, 784 (1988).
- [9] Л.В. Котова, Д.Д. Белова, R. Andre, H. Mariette, В.П. Кочерешко. *ФТП* **3**, 4803 (2023).
- [10] L.V. Kotova, A.V. Platonov, V.N. Kats, V.P. Kochereshko, S.V. Sorokin, S.V. Ivanov, L.E. Golub. *Phys. Rev. B* **94**, 165309 (2016).
- [11] L.V. Kotova, A.V. Platonov, V.N. Kats, S.V. Sorokin, S.V. Ivanov, R. Andre, V.E. Bugrov, V.P. Kochereshko. *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* **256**, 6, 1800665 (2019).
- [12] L.V. Kotova, A.V. Platonov, R. André, H. Mariette, V.P. Kochereshko, *Phys. Rev. In press*.
- [13] E.L. Ivchenko. *Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures*. Alpha Sci. Int., Harrow, UK (2005).
- [14] А.С. Гуревич, В.П. Кочерешко, А.В. Платонов, А. Ваг, Д.Р. Яковлев, Г. Ландвер. *ФТТ* **46**, 4, 759 (2004).
- [15] И.Л. Алейнер, Е.Л. Ивченко. *Письма в ЖЭТФ* **55**, 662 (1992).
- [16] Е.Л. Ивченко, А.Ю. Каминский, И.Л. Алейнер. *ЖЭТФ* **104**, 3401 (1993).

Редактор Т.Н. Василевская