12

Фотоиндуцированное перераспределение заряда и его влияние на экситонные состояния в гетероструктурах Zn(Cd)Se/ZnMgSSe/GaAs с квантовыми ямами

© С.В. Шевцов^{1,2}, А.Ф. Адиятуллин^{1,2}, Д.Е. Свиридов¹, В.И. Козловский¹, П.И. Кузнецов³, С.Н. Николаев¹, В.С. Кривобок¹

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия ² Московский физико-технический институт (Государственный университет), Долгопрудный, Россия ³ Институт радиотехники и электроники РАН, Москва, Россия E-mail: s.v.shevtsov@outlook.com

(Поступила в Редакцию 9 сентября 2013 г.)

Методами сканирующей зондовой микроскопии и оптической спектроскопии в диапазоне температур 5-300 К исследовано фотоиндуцированное перераспределение заряда в гетероструктурах с квантовыми ямами Zn(Cd)Se/ZnMgSSe/GaAs при различных режимах оптического возбуждения. Возбуждение образцов излучением с энергией кванта, превышающей ширину запрещенной зоны Zn(Cd)Se, приводит к накоплению электронов в квантовых ямах, регистрируемому с помощью сканирующей микроскопии сопротивления растекания тока. При умеренных плотностях возбуждения (до 25 W/cm²) и температурах 80-100 К плотность квазидвумерного электронного газа, формирующегося в квантовых ямах, на несколько порядков превышает плотность электрон-дырочных пар, генерируемых возбуждающим излучением. Избыточная концентрация электронов в квантовой яме приводит к уширению экситонных резонансов и увеличению относительной интенсивности линии излучения связанного на доноре экситона, а также определяет рост квантового выхода люминесценции по мере увеличения интенсивности возбуждения. Дополнительная подсветка с энергией кванта, меньшей ширины запрещенной зоны Zn(Cd)Se, уменьшает концентрацию избыточных электронов в квантовых ямах. Данное влияние подсветки наблюдается при температуре порядка 100 К и практически полностью подавляется при 5 К. Совокупность полученных результатов объясняется в рамках представлений об образовании потенциального барьера для электронов на интерфейсе ZnMgSSe/GaAs и особенностями рекомбинационных процессов в электрон-дырочной системе, содержащей примесные центры с разными зарядовыми состояниями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 12-02-33091, 12-02-01140, 12-02-00713), гранта Президента РФ (№ МК-6455.2012.2) и ФЦП Министерства образования и науки РФ (соглашения № 8680, 8576, 8396).

1. Введение

Гетероструктуры на основе эпитаксиальных слоев Zn(Mg,S,Cd)Se, согласованных с GaAs подложкой, являются перспективными материалами современной оптоэлектроники и нанофотоники. В частности, квантовые ямы (КЯ) Zn(Cd)Se/ZnMgSSe/GaAs обладают значительным потенциалом для создания когерентных источников света, которые, совместно с оптическими волокнами на основе полимеров, могут быть использованы в линиях оптической связи [1]. В качестве перспективных источников одиночных фотонов рассматриваются мезы, изготовленные на основе структур с КЯ ZnSe/ZnMgSe, легированных фтором. [2]. Большие значения таких физических параметров ZnSe, как энергия связи экситона и величина расщепления Раби для экситонных поляритонов делают микрорезонаторы на основе этого материала перспективными для исследования Бозе-конденсации поляритонов и реализации "низкопороговых лазеров" на их основе [3,4].

В то же время одна из технологических проблем, возникающих при создании эпитаксиальных структур Zn(Mg,S,Cd)Se/GaAs с воспроизводимыми свойствами, связана с гетеровалентным интерфейсом между подложкой GaAs и слоями на основе ZnSe [5-7]. Структура электронных состояний вблизи данного интерфейса радикально зависит от соотношения расположенных вблизи него связей Se-Ga и Zn-As, которые формируют, соответственно, донорные и акцепторные состояния. С одной стороны, нескомпенсированные связи образуют интерфейсные уровни с высокой поверхностной плотностью (до $\sim 10^{14} \, {\rm cm}^{-2}$) [7]. С другой стороны, связи, компенсирующие друг друга, создают дипольный момент, направленный перпендикулярно интерфейсу [8] и влияющий на величину разрыва зон вблизи гетерограницы. Кроме того, сегрегация или взаимная диффузия атомов в направлении, перпендикулярном интерфейсу, приводит к легированию подложки и эпитаксиальных слоев, модифицируя, таким образом, изгиб зон даже на значительных расстояниях от гетерограницы [9,10].

Структура	Ширина барьера между подложкой и первой КЯ, nm	Ширина КЯ, nm	Кол-во КЯ	Ширина барьера между КЯ, nm	Ширина барьера над последней КЯ, nm
S1	70	20	2	70	70
S2	68	12	2	68	26
S3	170	8	20	170	170

Параметры исследуемых структур

Детальное исследование зонной структуры гетероперехода n-ZnSe/n-GaAs, выращенного с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии, показало, что вблизи интерфейса формируется потенциальный барьер в зоне проводимости, сопровождающийся появлением обедненных слоев ZnSe и GaAs с общим электронным дефицитом $\sim 10^{13} \, {\rm cm}^{-2}$ [8]. Высота и профиль потенциального барьера зависят от соотношения потоков Zn и Se в момент начала роста ZnSe, иными словами, от избыточной концентрации атомов Zn или Se в области интерфейса. В частности, при переходе от избытка Se к избытку Zn наблюдается монотонное возрастание высоты барьера от 70 до 400-550 meV. Можно предположить, что данная тенденция сохранится также для твердых растворов ZnMgSSe с низким содержанием Mg и S, выращенных на GaAs подложке. Так как полученная в [8] высота барьера для электронов существенно превышает тепловую энергию даже при комнатной температуре, следует ожидать, что при оптическом или электронном возбуждении структур на основе ZnSe вероятности миграции в подложку GaAs будут различаться для электронов и для дырок. Это, в свою очередь, должно приводить к процессам перераспределения заряда внутри гетероструктуры и последующему влиянию на ее оптические свойства.

Исследование аналогичных явлений в структурах с КЯ на основе ZnSe вызывает отдельный интерес по той причине, что КЯ играют роль дополнительных резервуаров для носителей и позволяют более точно определить характер изгиба зон на интерфейсе ZnSe/GaAs и его характерную величину. Изучение подобных явлений в гетероструктурах с КЯ Zn(Cd)Se/ZnMgSSe/GaAs и являлось основной целью данной работы. Для исследования были использованы методики оптической спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) и отражения света, а также сканирующей зондовой микроскопии (C3M) в режиме измерения сопротивления растекания тока.

2. Описание эксперимента

Исследуемые структуры с КЯ Zn(Cd)Se/ Zn_{0.83}Mg_{0.17}S_{0.24}Se_{0.76} были выращены методом парофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ПФЭМОС) на *n*-GaAs подложках с концентрацией свободных электронов 10^{18} cm⁻³, разориентированных на 10° от плоскости (001) к плоскости (111)_A. Рост проводился в атмосфере водорода при низком давлении (85 Torr) и температурах 450-460°С [11]. В качестве материала КЯ использовался ZnSe с добавлением незначительного (около 1%) количества Cd, что обычно приводит к увеличению квантового выхода ФЛ. Структурные параметры КЯ контролировались с помощью высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии. В исследуемых образцах КЯ, расположенные ближе к подложке, дольше находились при высокой температуре роста, что привело к частичному размытию их гетероинтерфейсов и смещению экситонных резонансов в них в коротковолновую область [11]. Это позволяет спектрально разделить излучение отдельных КЯ в многоямных структурах. Еще одной особенностью используемых ПФЭМОС процессов является фоновое легирование эпитаксиальных слоев атомами Ga за счет сегрегационных эффектов [9]. Концентрация Ga в слоях ZnMgSSe зависит от условий эпитаксиального роста, особенно на начальной стадии, и для исследуемых структур находится в пределах $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Для исследований были отобраны три структуры с параметрами, представленными в таблице. Детальное исследование оптических свойств проводилось на двуямных структурах S1 и S2, которые характеризовались высоким квантовым выходом ФЛ и низким неоднородным уширением линий излучения. Анализ фотоиндуцированного перераспределения заряда методом микроскопии сопротивления растекания тока проводился в структуре S3, содержащей 20 КЯ.

Регистрация спектров стационарной ФЛ и отражения производились в диапазоне температур 5-300 К при помощи двойного монохроматора Jobin Yvon U1000 с ПЗС-матрицей Synapse и модернизированного ДФС-24 с ФЭУ Hamamatsu R2658P. Для возбуждения ФЛ использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 405 nm (энергия кванта 3.05 eV) и Не-Сd лазер с длиной волны 441.6 nm (2.8 eV). Максимальная интенсивность возбуждения составляла 25 W/cm². Источником для измерения спектров отражения служил светодиод мощностью 15 µW, излучающий в диапазоне длин волн 380-460 nm. Спектры отражения записывались при угле падения около 20°. В качестве подбарьерной подсветки использовались инфракрасный полупроводниковый лазер с длиной волны 980 nm (1.3 eV) и красный полупроводниковый лазер с длиной волны 650 nm (1.9 eV). Так как энергия кванта излучения обоих источников меньше ширины запрещенной зоны КЯ и барьерных слоев, образование свободных электрон-дырочных пар в эпитаксиальных слоях при поглощении такого излучения исключалось.

Для исследования электрофизических свойств структур был использован сканирующий зондовый микроскоп (C3M) NT-MDT Solver P-47 Pro, работающий в режиме измерения сопротивления растекания тока. Сколы исследуемых структур анализировались при помощи зондов с алмазным покрытием, сильно легированным бором, с радиусом закругления около 20 nm. При этом исследуемую структуру можно было дополнительно подсвечивать со стороны верхнего барьерного слоя. Детальное описание эксперимента приведено в [12].

3. Результаты эксперимента

3.1. Экситонные состояния. На рис. 1 приведены спектры стационарной ФЛ и отражения при температуре 85°К для двуямных структур S1 и S2. В спектрах регистрируются линии излучения свободных экситонов с легкой (X_{lh}) и тяжелой (X) дыркой [13]. Вклад линии излучения экситонов с легкой дыркой возрастает с ростом температуры в связи с увеличением заселенности соответствующих состояний. Характерное время затухания экситонной ФЛ при температурах 85-300 К, определенное на основе измерений кинетики ФЛ, составляет 40-100 ps [13]. Таким образом, для максимальной плотности мощности стационарного возбуждения 25 W/cm² лазером с $\lambda = 405$ nm плотность генерируемых электрон-дырочных пар не превышает $2 \cdot 10^9 \, \text{cm}^{-2}$. Оценка, сделанная на основе соотношений детального баланса [14] между экситонами и несвязанными электронно-дырочными парами, позволяет утверждать, что при температуре 85К доля экситонов не превышает 15%. Поэтому в условиях эксперимента наиболее существенным из возможных многочастичных взаимодействий следует считать рассеяние экситонов на неравновесных носителях.

Линия, расположенная в спектрах ФЛ, примерно на 5 meV ниже линии излучения свободных экситонов, приписывается излучению экситонов, связанных на мелких водородоподобных донорах (D^0X). Несмотря на доминирующую роль свободных носителей в КЯ, особенности этой линии, рассмотренные в [13], позволяют отождествить ее именно с излучением связанных состояний. Подтверждением этого является тот факт, что в спектрах отражения нет ярко выраженных резонансов, которые бы соответствовали данной линии (рис. 1), что остается справедливым при различных температурах и интенсивностях подсвечивающего излучения [15,16]. Наиболее вероятно, что в роли мелких водородоподобных доноров выступают атомы Ga, появление которых связано с сегрегацией Ga в процессе роста структуры.

Также в спектрах ФЛ регистрируются линии излучения, связанные с глубокими акцепторами, что указывает



Рис. 1. Спектры ФЛ (внизу) и фотоотражения (сверху) для структур S1 (*a*) и S2 (*b*) при подсветке излучением с длиной волны $\lambda = 650$ nm (сплошные линии) и без нее (штриховые линии). Интенсивность подсветки приведена на рисунке. Интенсивность возбуждения ФЛ 1 mW/cm². T = 85 K.

на частичную самокомпенсацию материала, происходящую в процессе роста структур. Сравнение спектров ФЛ, возбуждаемой излучением, поглощающимся только в КЯ (2.81 eV, He–Cd лазер), или же поглощающимся как КЯ, так и барьерными слоями (3.06 eV), позволило связать линии 2.19 и 2.35 eV с одним и тем же акцепторным центром, содержащемся и в КЯ, и в барьерных слоях (рис. 2). Глубина залегания такого акцептора, оцененная по спектрам ФЛ, составляет 600 ± 50 meV, что приблизительно соответствует комплексному акцептору, в состав которого входят вакансия цинка и галлий V_{Zn} –Ga_{Zn}. Подобные состояния наблюдались, к примеру, в [17,18]. Природа перехода в районе 1.7 eV (рис. 2) остается неясной, возможно, что он соответствует



Рис. 2. Спектры ФЛ структуры S1 в области переходов с участием акцепторного центра при возбуждении всей структуры ($\lambda = 405$ nm, кривая *1*), возбуждении преимущественно материала КЯ ($\lambda = 441.6$ nm, кривая *2*) и возбуждении излучением с $\lambda = 405$ nm и подсветкой с $\lambda = 650$ nm (кривая *3*). *T* = 85 K.

ет состояниям, расположенным непосредственно вблизи интерфейса ZnMgSSe/GaAs [19].

3.2. У ширение линий экситонной ФЛ. В нижней части рис. З приведена зависимость спектров ФЛ от интенсивности стационарного возбуждения для структур S1 и S2 при температуре 85 К. Для каждой из структур, независимо от глубины залегания КЯ, увеличение интенсивности возбуждения приводило к появлению линий излучения связанных экситонов (D^0X) и уширению линий излучения свободных экситонов (X) (вставка на рис. 3, *a*). Описанная тенденция отчетливо наблюдается для интенсивности возбуждения до 1 W/cm², для которой концентрация фотовозбужденных электрон-дырочных пар не превышает 10^8 cm⁻².

В верхней части рис. З приведены спектры отражения, записанные при дополнительной подсветке с $\lambda = 405$ nm (сплошные линии) и без нее (штриховые линии). Спектры отражения с подсветкой были получены путем вычитания спектров ФЛ (возбуждаемых лазером) из спектров, содержащих сигнал ФЛ и отражения (включены лазер и светодиод). Полученные кривые демонстрируют уширение экситонных резонансов в спектрах отражения при фотовозбуждении структуры, причем величина уширения согласуется с аналогичным уширением линий ФЛ.

С учетом высокой концентрации свободных носителей в системе (см. подраздел 3.1) уширение экситонных резонансов при таких интенсивностях возбуждения должно определяться рассеянием экситонов на свободных носителях. Концентрация двумерного газа носителей оцененная по уширению линий на рис. 3 согласно подходу, развитому в [14,20], составила порядка 10¹¹ сm⁻². Полученная величина более чем на два порядка превышает стационарную концентрацию электрон-дырочных пар, создаваемых возбуждающим излучением, и указывает на наличие избыточной концентрации носителей одного типа.

В литературе неоднократно [5–7] описывался изгиб зон на гетеровалентном интерфейсе ZnSe/GaAs, образующийся ввиду взаимной диффузии атомов Ga в ZnSe



Рис. 3. Спектры ФЛ (снизу) и отражения света (сверху) для структур S1 (*a*) и S2 (*b*) при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda = 405$ nm (сплошные линии) и без возбуждения (штриховые линии). Интенсивность возбуждения приведена на рисунке. На вставке: ширина линии ФЛ в зависимости от интенсивности возбуждения. T = 85 K.

и Se в GaAs. При этом атомы Ga являются донорами в ZnSe и в ионизованном состоянии приводят к появлению барьера для электронов (рис. 4). В то же время изгиб зон не препятствует свободной миграции дырок из слоя ZnMgSSe в подложку.



Рис. 4. Схематическое изображение изгиба зон на интерфейсе ZnMgSSe/GaAs без оптического возбуждения (*a*), при возбуждении $\lambda = 405$ nm (*b*) и $\lambda = 655$ nm (*c*). Обозначены процессы: *I* — генерация электрон-дырочных пар; *2* — поглощение подбарьерной подсветки на свободных электронах в КЯ с их последующим уходом в подложку; *3* — ионизация акцепторной примеси с уходом дырки в подложку. *E*_{bh} и *E*_{be} — высота барьера для дырок и электронов соответственно.

Аналогичная ситуация наблюдается для миграции носителей из КЯ в подложку: барьер для электронов ΔE_e определяется как глубиной КЯ, так и изгибом зон на интерфейсе ZnMgSSe/GaAs, и оказывается больше, чем барьер для дырок ΔE_h (рис. 4). Таким образом, следует ожидать, что при фотовозбуждении структуры отток дырок в подложку будет интенсивнее оттока электронов, приводя к накоплению избыточной концентрации электронов в КЯ. По-видимому, именно повышенной концентрацией электронов и определяются уширения линий ФЛ и резонансов в отражении, представленных на рис. 3. Заметим, что избыточная концентрация электронов в КЯ не приводит к существенному увеличению концентрации экситонов. Иными словами, в условиях эксперимента концентрация экситонов в КЯ не превышает 15% (см. подраздел 3.1) от концентрации электронов. На основании этого можно сделать вывод, что вклад экситон-электронного рассеяния в уширение линий ФЛ остается доминирующим и в условиях избыточной концентрации электронов.

3.3. Фотоиндуцированное изменение концентрации носителей в КЯ. В ряде работ, посвященных исследованию трионных состояний (см., например, [15,21]), для изменения концентрации носителей в КЯ помимо излучения, возбуждающего ФЛ, используется дополнительная подсветка, которая приводит к перераспределению носителей в структуре. По аналогии с данными работами нами была использована подсветка структуры излучением красного и ИК-лазеров (см. раздел 2) для изменения концентрации электронов в КЯ. Основное отличие использованных подбарьерных подсветок заключалось в том, что красное излучение эффективно поглощается в GaAs подложке (ширина запрещенной зоны GaAs при 85K около 1.5 eV), в то время как поглощение ИК-излучения значительно слабее и предположительно связано с состояниями на хвосте Урбаха. При этом все наблюдаемые эффекты были качественно одинаковы для обеих длин волн, поэтому дальнейшие результаты приводятся для красной подсветки.

В результате эксперимента было показано, что влияние подсветки сводится к трем основным эффектам. Первым из них является резкое падение квантового выхода ФЛ при увеличении интенсивности подсветки (рис. 1). Второй эффект заключается в снижении относительной интенсивности линии связанного экситона $D^{0}X$ (рис. 5). Оба данных эффекта регистрировались преимущественно при низких интенсивностях надбарьерного возбуждения ФЛ и температурах 85-300 K, и существенно подавлялись при увеличении интенсивности возбуждения (рис. 6, а) или при переходе к более низким (~ 5 K, рис. 6, b) температурам. При этом из рис. 1 видно, что для обеих гетероструктур квантовый выход ФЛ быстрее падает для нижней КЯ, чем для верхней КЯ. Наблюдаемое на рис. 1 незначительное смещение максимума ФЛ в длинноволновую область вызвано изменением запрещенной зоны КЯ вследствие нагрева образца излучением подсветки на температуру около 3 К.

Третий эффект заключался в сужении линии излучения свободных экситонов при включении подбарьерной подсветки (рис. 5). Необходимо подчеркнуть, что ширины линий ФЛ при максимальных интенсивностях подсветки совпадают с ширинами линий ФЛ без подсветки при минимальной интенсивности возбуждения. Это указывает на то, что красная подсветка приводит к исчезновению избыточной концентрации электронов в КЯ и, таким образом, подавляет вклад экситон-электронного рассеяния. Данный вывод подтверждается тем, что при отсутствии насителей в КЯ) красная подсветка слабо влияет на уширение экситонных резонансов в спектрах отражения.



Рис. 5. Спектры ФЛ структур S1 (*a*) и S2 (*b*) при подсветке $\lambda = 650$ nm (сплошные линии) и без нее (штриховые линии). Интенсивности подсветки приведены на рисунке. Интенсивности возбуждения с $\lambda = 405$ nm — 30 mW/cm² (*a*) и 20 mW/cm² (*b*). На вставке: зависимость ширины линии ФЛ свободных экситонов от интенсивности подсветки. T = 85 K.



Рис. 6. Спектры ФЛ и отражения при подсветке с $\lambda = 650$ nm (сплошные линии) и без нее (штриховые линии) в структуре S1: (*a*) при интенсивности возбуждения 30 mW/cm^2 и T = 85 K; (*b*) при интенсивности возбуждения 10 mW/cm^2 и T = 5 K. Интенсивность подсветки указана на рисунках.

При температуре 5К красная подсветка приводит к незначительному смещению и уширению резонансов в спектрах отражения вблизи дна экситонной зоны (рис. 6, b). Данное поведение качественно отличается от того, что наблюдается при более высоких температурах. По-видимому, регистрируемые на рис. 6, b изменения определяются нагревом образца и фотоионизацией нейтральных доноров излучением подсветки. Это приводит к уменьшению интенсивности линии D^0X и увеличению концентрации свободных электронов. Последнее может сказываться на дисперсии и сдвиге резонансов в спектрах отражения за счет перераспределения вклада от свободных экситонных и трионных состояний. Трионные резонансы в спектрах отражения света КЯ на основе ZnSe становятся различимыми при концентрациях носителей $\sim 10^{10}\,{\rm cm}^{-2},$ при этом наблюдаемая энергия связи трионов качественно согласуется с имеющимися в литературе данными [15,21].

3.4. Микроскопия сопротивления растекания тока. Согласно изложенным выше представлениям, при температурах 85–300 К возбуждающее излучение приводит к увеличению концентрации избыточных электронов в КЯ, а подбарьерная подсветка, напротив, подавляет этот процесс. Для подтверждения этого предположения были проведены измерения сопротивления растекания тока при дополнительной подсветке структуры.

Используемые в эксперименте зонды с алмазным покрытием, сильно легированным бором, обладают высокой проводимостью и по своим свойствам близки к металлическим. По этой причине контакт такого зонда с полупроводником традиционно описывается как барьер Шоттки [22,23]. Наиболее наглядно это проявляется в асимметричности вольт-амперной характеристики (ВАХ) такого контакта: для одинаковых амплитудных значений, но разных полярностей приложенного к подложке напряжения величина тока через контакт различается. Так, в эксперименте без дополнительной подсветки образца максимальный ток через подложку n-GaAs peгистрировался при отрицательном напряжении на ней, подтверждая, что ток через барьер Шоттки определяется электронами. При этом ток через слои ZnMgSSe и ZnSe без дополнительной подсветки не наблюдался, что свидетельствует о том, что концентрация электронов в исходных ямах мала.

При подсветке структуры излучением с $\lambda = 405$ nm, генерирующим носители в барьерах и KЯ, наблюдается появление тока из КЯ (рис. 7). Величина этого тока существенно больше, если к подложке приложен отрицательный потенциал. При этой же полярности наблюдается меньшее дифференциальное сопротивление контакта (определялось из наклона ВАХ). Следует отметить, что данные измерения проводились при напряжениях на подложке от -5 до -8 V, что соответствует линейному участку ВАХ, когда ток определяется сопротивлением растекания, а не барьером Шоттки [24]. В этом случае ток из КЯ определяется именно электронами. Рост тока с увеличением интенсивности возбуждения позволяет заключить, что оптическое возбуждение приводит к накоплению в КЯ избыточных электронов.

Особенность данного явления заключается в том, что концентрация избыточных электронов больше в тех KЯ, которые расположены вдали от интерфейса ZnMgSSe/GaAs. Это, предположительно, объясняется ослаблением возбуждающего излучения по мере его проникновения в структуру. Таким образом, наибольшая концентрация носителей создается в КЯ, расположенных ближе к поверхности структуры. Другой причиной различия концентраций электронов может являться дополнительный изгиб зон в структуре [25], приводящий к разной высоте потенциальных барьеров для электронов ΔE_e и дырок ΔE_h в разных КЯ (рис. 4). В зависимости от соотношения этих величин концентрация избыточных электронов в КЯ может существенно изменяться.

Рис. 7. Результаты измерения сопротивления растекания тока в области ZnSe KЯ при возбуждении гетероструктуры излучением с длиной волны $\lambda = 405$ nm для отрицательного (*a*) и положительного (*b*) напряжения на подложке. Сплошные кривые соответствуют включенной подсветке с длиной волны 650 nm, пунктирные — выключенной подсветке. *T* = 300 K.

Дополнительная красная подсветка структуры приводит к резкому уменьшению тока из КЯ (рис. 7), что указывает на уменьшение концентрации избыточных электронов в КЯ. При этом для обеих полярностей напряжения смещения максимальное влияние подсветки (т.е. наиболее заметное уменьшение концентрации электронов) наблюдалось для КЯ, находящихся ближе к подложке. Влияние красной подсветки на спектры ФЛ структуры S3 представлено на рис. 8 и соответствует качественному описанию, данному в подразделе 3.1. Следует отметить, что максимальное снижение квантового выхода ФЛ также наблюдалось для КЯ, расположенных ближе к подложке, экситонные резонансы в которых сдвинуты в коротковолновую область [11]. Данное наблюдение позволяет сделать вывод, что снижение квантового выхода ФЛ при красной подсветке определяется именно уменьшением концентрации избыточных электронов в КЯ.





Рис. 8. Спектры ФЛ структуры S3 при подсветке $\lambda = 650$ nm. Интенсивность возбуждения 300 mW/cm², интенсивность подсветки указана на рисунке. Периодическая составляющая в спектрах вызвана интерференционными эффектами. T = 300 K.

Таким образом, результаты измерения микроскопии растекания тока прямо указывают на появление избыточной концентрации электронов в КЯ при подсветке структуры излучением с $\lambda = 405$ nm, а также на снижение концентрации избыточных электронов при подсветке двумя источниками с $\lambda = 405$ и 650 nm. Отметим, что к такому же эффекту приводят и более длинноволновые подсветки (в диапазоне 650–1064 nm).

4. Обсуждение результатов

4.1. Влияние изменения концентрации электронов в КЯ на экситонные состояния. В результате эксперимента было показано, что подсветка с энергией кванта меньше ширины запрещенной зоны ZnSe приводит к уменьшению концентрации электронов в КЯ. Для понимания природы влияния концентрации электронов на спектры экситонной ФЛ в КЯ необходимо отметить, что примесно-дефектный фон структур в основном определяется атомами Ga, являющихся донорными примесями и находящимися в нейтральном или заряженном состояниях [13]. Исходя из этого, снижение концентрации электронов в КЯ, вызванное включением подсветки или уменьшением интенсивности накачки, смещает равновесие в системе нейтральных доноров, ионизированных доноров и электронов

$$D^0 \leftrightarrow D^+ + e^-,$$

в сторону образования заряженных доноров.

В ZnSe энергия связи электрона на доноре или акцепторе заметно превышает энергию связи экситона. Поэтому локализация экситона на заряженной примеси приводит к сильному искажению его внутренней структуры или распаду. Таким образом, экситонно-примесный комплекс на заряженном центре (как, например, экситон, локализованный на заряженном доноре в объемном ZnSe) характеризуется низкой вероятностью излучательной рекомбинации и нестабилен по отношению к распаду

$$D^+X \leftrightarrow D^0 + h^-$$

при повышении температуры. Поэтому увеличение концентрации заряженных центров приводит к уменьшению времени безызлучательной релаксации экситонов и затуханию линии экситонной $\Phi \Pi$ (*X*).

Так как количество донорных центров (нейтральных и заряженных) в КЯ фиксировано, то подбарьерная подсветка, приводящая к увеличению доли заряженных центров D^+ и уменьшению концентрации нейтральных доноров D^0 , должна, как следствие, приводить и к снижению вклада линии D^0X в спектрах ФЛ. Именно такое поведение наблюдается на рис. 5.

Третий эффект — сужение линий экситонной ФЛ — как было отмечено выше, скорее всего, связан со снижением роли электрон-экситонного рассеяния изза уменьшения концентрации электронов. На это, в частности, указывает тот факт, что красная подсветка позволяет уменьшить ширину линий экситонной ФЛ до значений, соответствующих минимальным интенсивностям возбуждения.

С ростом интенсивности возбуждающего излучения в КЯ возрастает количество электронно-дырочных пар и, как следствие, экситонов. Это приводит к насыщению каналов безызлучательной рекомбинации, связанных с заряженными дефектами, и, соответственно, к уменьшению способности подбарьерной подсветки уменьшать интенсивность ФЛ. Таким образом, существенное падение квантового выхода ФЛ при включении подбарьерной подсветки наблюдается лишь при сравнительно небольших интенсивностях возбуждения, порядка $1-10 \text{ mW/cm}^2$ (рис. 6, *a*).

Исходя из вышесказанного, следует ожидать, что в КЯ с меньшим содержанием дефектов падение квантового выхода ФЛ при подбарьерной подсветке будет наблюдаться при меньших интенсивностях возбуждения. Так как КЯ, расположенные ближе к подложке, характеризуются большим содержанием дефектов в них по сравнению с верхними [13], падение квантового выхода ФЛ при подбарьерной подсветке должно быть более ярко выражено именно для нижних КЯ, что согласуется с экспериментом (рис. 1, интенсивность подсветки 0.2 W/cm²).

4.2. Механизм перераспределения заряда в структуре. Подсвечивающее излучение с энергией кванта, существенно меньшей ширины запрещенной зоны ZnSe, не может создавать электрон-дырочные пары в КЯ. Тем не менее, за счет изменения зарядового состояния дефектов непосредственно на интерфейсе ZnMgSSe/GaAs и вблизи него подбарьерная подсветка может влиять на высоту потенциального барьера в зоне



Рис. 9. Спектр ФЛ стурктуры S2 при возбуждении $\lambda = 405$ nm с импульсной подбарьерной подсветкой $\lambda = 890$ nm (сплошная линия) и без нее (штриховая линия). Интенсивность возбуждения ФЛ 500 mW/cm². Длительность импульсов подсветки 2.5 ps, частота следования 76 MHz, средняя интенсивность 2.5 mW/cm². T = 85 K.

проводимости ZnMgSSe (рис. 4), понижая, таким образом, суммарную высоту барьера для электронов ΔE_e и изменяя стационарную концентрацию электронов в КЯ. Отметим, что тушение подсветкой примесно-дефектного излучения в районе 2.1-2.2 eV, связанное, предположительно, с фотоионизацией глубокого акцептора (энергия активации 600 ± 50 meV, см. подраздел 3.1), наблюдается экспериментально (кривая 3 на рис. 2). Подобные процессы фотоионизации, сопровождающиеся уходом свободной дырки в GaAs подложку, приводят к уменьшению плотности положительного заряда вблизи гетеровалентного перехода и снижению потенциального барьера. Фотоионизация может носить накопительный характер и не требует значительных сечений поглощения.

Другой возможный механизм влияния подсветки на перераспределение заряда связан с внутризонным поглощением на свободных электронах. Энергия возникающих при этом горячих носителей значительно превышает высоту барьера для электронов ΔE_e , способствуя оттоку электронов в подложку и уменьшению их концентрации в КЯ. Аналогичный эффект может наблюдаться при непосредственной фотоионизации нейтральных доноров. В условиях фотовозбуждения гетероструктуры стационарным источником скорости оттока электронов и дырок выравниваются за счет эффекта накопления электронов в КЯ и связанного с этим уменьшения высоты барьера. Следует ожидать, что подсвечивающее излучение будет эффективнее поглощаться в областях с большей концентрацией носителей заряда, обеспечивая, таким образом, их дополнительный отток.

Косвенным подтверждением перераспределения заряда в структуре является большое время (порядка 1 s), за которое устанавливаются изменения спектров ФЛ

Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 4

(отражения) после включения или выключения подсветки. Так, например, импульсная подсветка с длиной волны 980 nm, длительностью импульсов 2.5 ps, средней энергией в импульсе 0.4 nJ и частотой их следования 76 MHz (средняя мощность 28 mW) при температуре 85 K приводит к полному гашению ФЛ (рис. 9), при этом изменений в спектрах ФЛ на временах около 10 ns (временной интервал между возбуждающими импульсами) не наблюдается. Это указывает на то, что отток заряда в подложку является медленным процессом, и описывается накопительными эффектами.

В условиях эксперимента, помимо перечисленных выше, наиболее существенных эффектов, перераспределение заряда может приводить и к другим явлениям. Так, помимо экситон-электронного рассеяния, следует ожидать, по крайней мере, двух типов поправок к уширению экситонных состояний при изменении концентрации электронов в слое Zn(Cd)Se. Первый тип связан с возрастанием роли флуктуаций потенциала КЯ при изменении количества заряженных центров [26]. Второй тип возникает из-за модификации констант, характеризующих экситон-фононное взаимодействие, вследствие оттока либо накопления заряда в КЯ. Это сказывается на однородной ширине экситонных резонансов, особенно при повышенных температурах (например, как описано в [13]). Кроме того, изменение заряда в КЯ должно модифицировать скорость релаксации экситонов в область узкого бутылочного горла за счет экситон-электронного рассеяния [27]. Данный эффект может способствовать увеличению квантового выхода ФЛ по мере увеличения концентрации электронов в КЯ.

5. Заключение

С помощью зондовой микроскопии и оптической спектроскопии в широком диапазоне температур исследованы эффекты, связанные с фотоиндуцированным перераспределением заряда в гетероструктурах с КЯ Zn(Cd)Se/ZnMgSSe/GaAs. Показано, что при надбарьерном возбуждении образцов наблюдается накопление электронов в КЯ, которое отчетливо регистрируется при анализе скола при помощи СЗМ в режиме измерения сопротивления растекания тока. Появление избыточной концентрации электронов в КЯ сопровождается увеличением квантового выхода ФЛ, уширением экситонных резонансов и увеличением относительной интенсивности экситонов, связанных на нейтральных донорах (предположительно GaZn) при плотностях возбуждения до 25 W/cm². Концентрация квазидвумерного электронного газа, оцененная по уширению экситонных резонансов, значительно превышает стационарную концентрацию электрон-дырочных пар, генерируемых возбуждающим излучением. Накопление электронов в КЯ связывается с образованием потенциального барьера для электронов вблизи интерфейса ZnMgSSe/GaAs, возникающим из-за изгиба зон.

Включение дополнительной подсветки с энергией кванта, меньшей ширины запрещенной зоны КЯ, приводит к уменьшению концентрации накопленных в КЯ электронов. Это, в свою очередь, сопровождается резким падением квантового выхода ФЛ, сужением линий излучения свободных экситонов и уменьшением относительной интенсивности линий излучения экситонов, связанных на донорах. При этом данные эффекты практически не наблюдаются при гелиевых температурах. Предложен механизм влияния подсветки на изгиб зон вблизи интерфейса ZnMgSSe/GaAs и, как следствие, на концентрацию электронов в КЯ, позволяющий объяснить наблюдаемые явления.

Список литературы

- [1] M. Clude, D. Hommel. Appl. Phys. Lett. 79, 16, 2523 (2001).
- [2] K. Sanaka, A. Pawlis, T.D. Ladd, K. Lischka, Y. Yamamoto. Phys. Rev. Lett. **103**, 053 601 (2009).
- [3] K. Sebald, A. Trichet, M. Richard, L.S. Dang, M. Seyfried, S. Klembt, C. Kruse, D. Hommel. Eur. Phys. J. B 84, 381 (2011).
- [4] K. Sebald, M. Seyfried, S. Klembt, S. Bley, A. Rosenauer, D. Hommel, C. Kruse. Appl. Phys. Lett. 100, 161 104 (2012).
- [5] A. Frey, U. Bass, S. Mahapatra, C. Schumacher, J. Geurts, K. Brunner. Phys. Rev. B 82, 195 318 (2010).
- [6] L. Kassel, H. Abad, J.W. Garland, P.M. Raccah, J.E. Potts, M.A. Haase, H. Cheng. Appl. Phys. Lett. 56, 42 (1990).
- [7] A. Frey, F. Lehmann, P. Grabs, C. Gould, G. Schmidt, K. Brunner, L.W. Molenkamp. Semicon. Sci. Tech. 24, 035 005 (2009).
- [8] A. Kley, J. Neugebauer. Phys. Rev. B 50, 8616 (1994).
- [9] P.I. Kuznetsov, G.G. Yakushcheva, V.A. Jitov, L.Yu. Zakharov, B.S. Shchamkhalova, V.I. Kozlovsky, D.A. Sannikov, Ya.K. Skasyrsky, M.D. Tiberi. Phys. Status Solidi C 3, 4, 771 (2006).
- [10] R. Nicolini R. Nicolini, L. Vanzetti, Guido Mula, G. Bratina, L. Sorba, A. Franciosi, M. Peressi, S. Baroni, R. Resta, A. Baldereschi, J.E. Angelo, W.W. Gerberich. Phys. Rev. Lett. 72, 294 (1994).
- [11] V.I. Kozlovsky, V.P. Martovitsky. Physica B 404 (23–24), 5009 (2009).
- [12] D.E. Sviridov, V.I. Kozlovskii, N.V. Zabavin. Bulletin of Lebedev Physics Institute 38, 2, 41 (2011).
- [13] А.Ф. Адиятуллин, В.В. Белых, В.И. Козловский, В.С. Кривобок, В.П. Мартовицкий, С.Н. Николаев. ЖЭТФ 142, 9, 1005 (2012).
- [14] Л.В. Кулик, А.И. Тартаковский, А.В. Ларионов, Е.С. Бормицкая, В.Д. Кулаковский. ЖЭТФ 112, 353 (1997).
- [15] С.И. Губарев, И.В. Кукушкин, С.В. Товстоног, М.Ю. Акимов, И. Смет, К. фон Клитцинг, В. Вегшайдер. Письма в ЖЭТФ 72, 469 (2000).
- [16] G.V. Astakhov, V.P. Kochereshko, D.R. Yakovlev, W. Ossau, J. Nurnberger, W. Faschinger, G. Landwehr. Phys. Rev. B 62, 15, 10 345 (2000).
- [17] B.J. Skromme, S.M. Shibli, J.L. de Miguel, M.C. Tamargo. J. Appl. Phys. 65, 3999 (1989).
- [18] T. Miyajima, H. Okuyama, K. Akimoto, Y. Mori, L. Wei, S. Tanigawa. Appl. Phys. Lett. 59, 1482 (1991).

- [19] M.S. Yeganeh, J. Qi, A.G. Yodh, M.C. Tamargo. Phys. Rev. Lett. 68, 3761 (1992).
- [20] Yuan-ping Feng, H.N. Spector. J. Phys. Chem. Solids 48, 7, 593 (1987).
- [21] G.V. Astakhov, D.R. Yakovlev, V.P. Kochereshko, W. Ossau, W. Faschinger, J. Puls, F. Henneberger, S.A. Crooker, Q. McCulloch, D. Wolverson, N.A. Gippius, A. Waag. Phys. Rev. B 65, 165 335 (2002).
- [22] R.P. Lu, K.L. Kavanagh, St.J. Dixon-Warren, A.J. SpringThorpe, R. Streater, I. Calder. J. Vac. Sci. Technol. B 20, 1682 (2002).
- [23] D. Ban, E.H. Sargent, St.J. Dixon-Warren, T. Grevatt, G. Knight, G. Pakulski, A.J. SpringThorpe, R. Streater, J.K. White. J. Vac. Sci. Technol. B 20, 2126 (2002).
- [24] F. Giannazzo, V. Raineri, S. Mirabella, G. Impellizzeri, F. Priolo. Microelectronic Engineering 84, 446 (2007).
- [25] M.S. Yeganeh, J. Qi, J.P. Culver, A.G. Yodh, M.C. Tamargo. Phys. Rev. B 49, 11196 (1994).
- [26] J. Christen, D. Bimberg. Phys. Rev. B 42, 7213 (1990).
- [27] A.I. Tartakovskii, M. Emam-Ismail, R.M. Stevenson, M.S. Skolnick, V.N. Astratov, D.M. Whittaker, J.J. Baumberg, J.S. Roberts. Phys. Rev. B 62, 2283 (2000).