

## Оптические свойства субмонослойных структур CdSe-(Zn,Mg)(S,Se)

© И.Л. Крестников, М.В. Максимов, С.В. Иванов, Н.Н. Леденцов, С.В. Сорокин, А.Ф. Цацульников, О.Г. Люблинская, Б.В. Воловик, П.С. Копьев, С.М. Sotomayor Torres\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Nanoelectronics Research Centre, Department of Electronics and Electrical Engineering, University of Glasgow, United Kingdom

(Получена 2 апреля 1996 г. Принята к печати 9 апреля 1996 г.)

Исследованы оптические свойства структур с субмонослойными внедрениями CdSe в матрице Zn(S,Se). Субмонослойное покрытие представляет собой массив наноразмерных (40 Å) островков высотой в один монослой. Сила осциллятора экситона в мультиплицированных субмонослойных структурах CdSe-ZnSSe существенно возрастает по сравнению со случаем однородной квантовой ямы сопоставимых толщины и состава. В субмонослойных структурах лазерная генерация осуществляется в непосредственной близости от энергии основного состояния тяжелого экситона в отличие от обычных квантовых ям ZnCdSe, где она существенно сдвинута в длинноволновую сторону на энергию одного оптического фонона. Эффект обусловлен снятием правил отбора по импульсу при излучательной рекомбинации экситонов в субмонослойных структурах.

### 1. Введение

Последние несколько лет большое внимание было привлечено к созданию полупроводниковых лазеров на основе соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> и нитридов III группы, работающих в сине-зеленом оптическом диапазоне. Ясное понимание механизмов лазерной генерации в этих полупроводниках крайне важно для создания долгоживущих лазерных структур с низкими пороговыми токами.

Как было показано, в соединениях A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> экситоны не играют важной роли в механизме лазерной генерации вследствие того, что многочастичные эффекты экранируют кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой и препятствуют образованию экситонов [1]. Фактически в полупроводниковых лазерах A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> при расчете спектров усиления следует учитывать только переходы зона-зона и наблюдаемую энергию генерации можно объяснить перенормировкой ширины запрещенной зоны, вызванной большой плотностью носителей. Однако ситуация меняется при переходе к соединениям A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> вследствие меньшего боровского радиуса ( $r_B$ ) и большей энергии связи экситона. Плотность экситонов, при которой надо учитывать эффекты экранировки, можно оценить из условия Мотта [2], что дает обратную кубическую зависимость от  $r_B$ . Так, например, для ZnSe  $r_B = 32 \text{ \AA}$ , что в 5 раз меньше, чем для GaAs, и критическая плотность экситонов в ZnSe  $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Это на 2 порядка больше, чем в GaAs. Энергия связи экситона в ZnSe составляет 21 мэВ, что сравнимо с энергией теплового движения даже при комнатных температурах. В квантовых ямах (КЯ) энергия связи экситона возрастает до 30 мэВ и более, экситонный радиус уменьшается, а экранирование дополнительно подавляется вследствие уменьшения размерности. Таким образом, стабильность экситонов еще более

увеличивается. Следовательно, экситоны сохраняются вплоть до лазерных плотностей мощности накачки при комнатных температурах, что было подтверждено исследованиями спектров возбуждения лазерной генерации, в которых наблюдались экситонные особенности [2–4]. Итак, в соединениях A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> экситонные эффекты играют существенную роль в лазерной генерации. Однако, как было показано еще Гроссом с соавт. [5], с увеличением плотности мощности накачки или температуры увеличивается эффективная температура экситонов и, соответственно, возрастает их средний импульс. Горячие экситоны — экситоны, имеющие большие значения волнового вектора, — не могут рекомбинировать излучательно вследствие необходимости выполнения законов сохранения импульса. Следовательно, необходимы механизмы релаксации экситонов по импульсу, в качестве таковых могут выступать неупругое экситон-экситонное рассеяние и экситон-(ЛО-фононное) рассеяние [6]. При этом в первом случае лазерная генерация должна начинаться при энергиях, меньших энергии основного состояния экситона на энергию связи экситона, а во втором случае — на величину энергии ЛО-фонона, что подтверждается экспериментом: даже в структурах с очень хорошим качеством сдвиг составляет от 30 до 60 мэВ. Необходимость в дополнительном многочастичном взаимодействии снижает усиление, что приводит к возрастанию пороговых токов, перегреву структур и их быстрой деградации.

Как было показано нами ранее [7], при малых температурах и плотностях мощности накачки люминесценция горячих экситонов возможна вследствие их локализации на флуктуациях состава и толщины квантовой ямы. При больших температурах или больших плотностях мощности накачки этот эффект не проявляется из-за малой плотности локализуемых центров.

Согласно теоретическим расчетам, подтвержденным многочисленными экспериментальными данными [8,9], при наличии на поверхности кристалла двух фаз с разными значениями компонент тензора поверхностного трения энергетически выгодным на начальных стадиях роста всегда является формирование упорядоченного массива двумерных островков одинакового размера и формы. Данный эффект обусловлен упругой релаксацией собственных напряжений поверхности кристалла на границах двумерных доменов (островков).

В настоящей работе нами предложено намеренно ввести локализирующие центры, использовав для этой цели массив CdSe-островков высотой в 1 монослой (ML), образующийся при осаждении субмонослойных покрытий CdSe на поверхность Zn(S,Se). В этом случае экситоны локализованы не только в направлении роста, но и в плоскости подложки, что снимает правила отбора по импульсу. Нами были исследованы оптические свойства таких структур и показана принципиальная возможность их использования в качестве активной области лазеров.

## 2. Экспериментальная часть

Эпитаксиальные слои выращивались с помощью установки молекулярно-пучковой эпитаксии (ЭП-1203) на подложках GaAs ориентации (100) с использованием и без использования эпитаксиального буферного слоя GaAs. В качестве источников базовых молекулярных пучков использовались элементарные Zn (6N), Se (6N), Mg (5N), Cd (6N), сульфид цинка (5N). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) снимались при размещении образца в криостате в потоке газообразного гелия в температурном диапазоне 5 ÷ 300 К. В качестве источников возбуждения использовались галогенная лампа, свет от которой пропускался через монохроматор, непрерывный He–Cd-лазер с длиной волны излучения 325 нм и плотностью мощности накачки  $P_{ex} = 1 \text{ Вт/см}^2$ , а также импульсный азотный лазер с длиной волны излучения 337 нм и плотностью мощности накачки до  $P_{ex} = 100 \text{ кВт/см}^2$ . В качестве регистрирующей системы использовались монохроматор МДР-23 и охлаждаемый фотоумножитель, работающий в режиме счета фотонов при непрерывном возбуждении или в режиме стробоскопического детектирования при импульсном возбуждении.

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена температурная зависимость спектров ФЛ образца с одиночным субмонослоем CdSe в матрице ZnSSe (9% ZnS). Среднее количество осажденного CdSe, определенное по скорости роста, составляло  $\sim (1/3) \text{ ML}$ . Спектры на рис. 1 приведены к температуре 80 К, т.е. сдвинуты по энергии

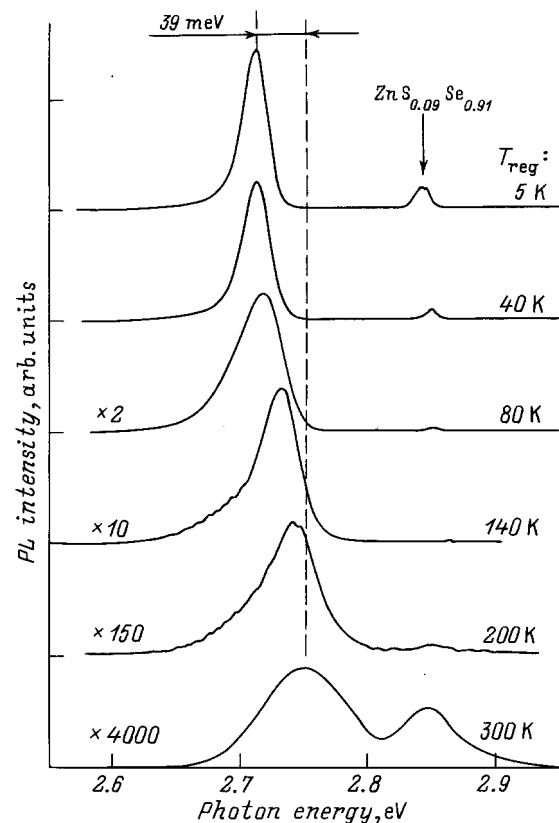


Рис. 1. Температурная зависимость спектров фотолюминесценции (PL) для образца с одиночным субмонослоем. Для каждой температуры ширина запрещенной зоны приведена к ширине запрещенной зоны, соответствующей 80 К. Плотность мощности возбуждения  $1 \text{ Вт/см}^2$ .

в соответствии с температурной зависимостью ширины запрещенной зоны (величина сдвига определялась из спектров оптического отражения). Пик с энергией 2.844 эВ соответствует краю излучению более широкозонной матрицы ZnSSe. С ростом температуры регистрации ( $T_{reg}$ ) излучение субмонослоя сдвигается на 39 мэВ в высокоэнергетичную сторону ( $2.711 \rightarrow 2.750 \text{ эВ}$ ). К этому же эффекту, т.е. к сдвигу пика излучения с 2.711 к 2.750 эВ, приводит увеличение плотности мощности накачки (рис. 2). Такое поведение можно объяснить тем, что в формировании излучения принимают участие островки "большого" и "малого" размеров. Согласно расчету и литературным данным [10], энергия 2.711 эВ соответствует излучению экситона в КЯ CdSe толщиной в 1 ML. Это означает, что латеральные размеры больших островков существенно превышают радиус экситона и дополнительное квантование в латеральной плоскости отсутствует. С ростом температуры увеличивается вероятность термического выброса носителей из больших островков, плотность которых невелика, в область барьера ZnSSe. В результате благодаря транспорту возрастает вероятность захвата и рекомбинации неравновесных носителей через

малые островки. При увеличении плотности мощности накачки заполняются все состояния в больших островках и интенсивность люминесценции из них становится пренебрежимой по сравнению с люминесценцией от малых островков, плотность которых значительно выше. Итак, при низких температурах и плотностях мощности накачки мы видим излучение только от больших островков (т.е. фактически от КЯ толщиной в 1ML, тогда как при повышении температуры или плотности мощности накачки излучают малые островки.) Их размер можно оценить из энергии размерного квантования: в одномерной модели с бесконечно высокими барьерами сдвиг по энергии на 40 мэВ соответствует 35 Å. По полуширине пика можно оценить разброс по латеральным размерам, который составляет ~ 10 Å. На рис. 2 приведен спектр возбуждения ФЛ для линии от больших островков, снятый при 80 К (энергия детектирования 2.684 эВ). На этом спектре малые островки проявляются в виде пика при 2.750 эВ. Пик на 2.797 эВ мы связываем с переходом электрон-легкая дырка в малых островках. Действительно, расчет для КЯ толщиной в 1ML и учет размерного квантования в плоскости островков

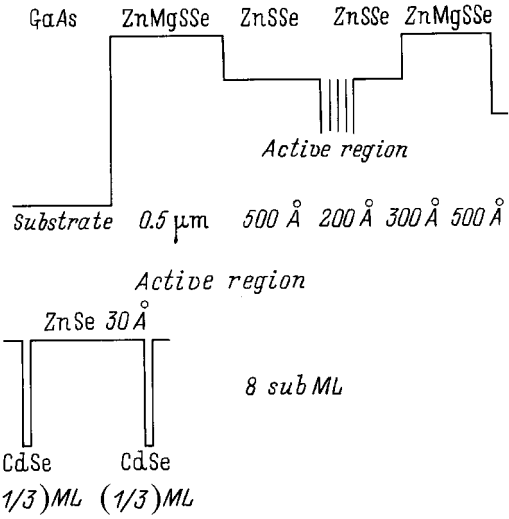


Рис. 3. Схематическое изображение структуры с короткопериодной субмонослойной сверхрешеткой.

для легкой дырки дает неплохое согласие с экспериментом (расчетное значение отмечено стрелкой).

Для прямого сравнения субмонослойной структуры и структуры с КЯ был выращен образец с мультиплицированными субмонослоями, схематическое изображение которого дано на рис. 3. Реперная структура имела точно такую же геометрию, но в этом случае активная область представляла собой однородную квантовую яму ZnCdSe шириной 70 Å с содержанием CdSe 25%. Полная толщина CdSe в пересчете из состава твердого раствора составляла 8 Å в субмонослойной короткопериодной сверхрешетке и 18 Å в структуре с КЯ.

На рис. 4 представлена температурная зависимость спектров ФЛ структуры с мультиплицированными субмонослоями (так же как и на рис. 2, все спектры приведены к 80 К). Максимум спектра ФЛ данного образца сдвинут на 70 мэВ в низкоэнергетичную сторону относительно максимума спектра ФЛ образца с единичным субмонослоем (рис. 1). Можно предположить, что сильное напряжение от островка CdSe (расхождение решеток между ZnSe и CdSe составляет ~ 6%) распространяется через ZnSe толщиной 30 Å, и островки CdSe в следующем слое преимущественно вырастают прямо над предыдущими. При этом волновые функции в островках из соседних слоев перекрываются, что приводит к снижению энергии основного состояния. Подобный эффект наблюдался в системе InAs/GaAs [11].

Представленные на рис. 5 спектры оптического отражения ( $R$ ) и их вторые производные по энергии ( $d^2R/dE^2$ ) для структур с субмонослоями и с КЯ показывают резкое возрастание силы осциллятора в случае структуры с субмонослоями. Особенно это заметно на спектре второй производной. Так, амплитуда особенности, связанной с субмонослоями, которая

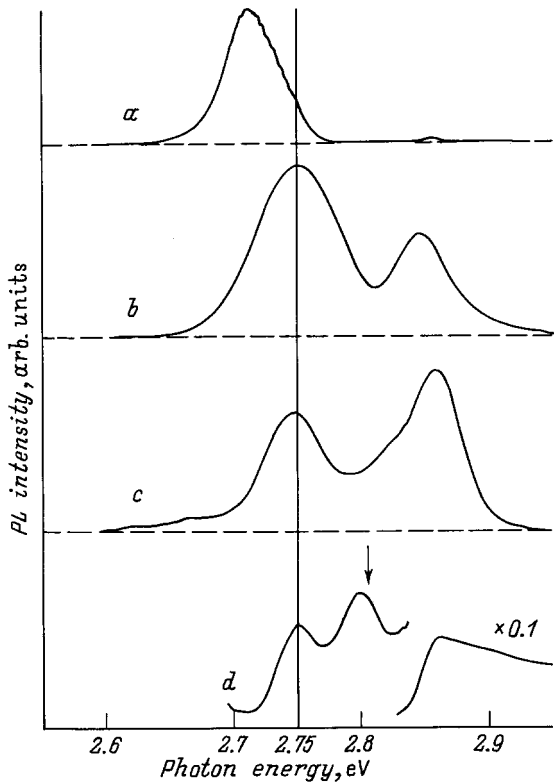


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (PL) (a-c) и спектры возбуждения фотолюминесценции с энергией регистрации 2.684 эВ (d) образца с одиночным субмонослоем. Режим регистрации спектров: a —  $T_{reg} = 80$  К,  $P_{ex} = 1$  Вт/см<sup>2</sup>; b —  $T_{reg} = 300$  К,  $P_{ex} = 1$  Вт/см<sup>2</sup>; c —  $T_{reg} = 80$  К,  $P_{ex} = 100$  кВт/см<sup>2</sup>; d —  $T_{reg} = 80$  К,  $P_{ex} = 1$  мВт/см<sup>2</sup>. Стрелкой показана расчетная энергия переходов с участием легкой дырки.

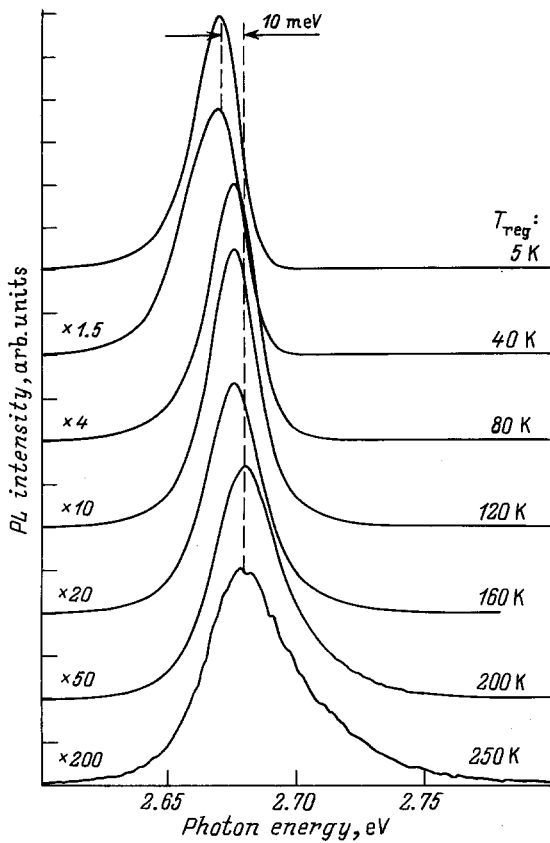


Рис. 4. Температурная зависимость спектров фотолуминесценции (PL) для образца с короткопериодной субмонослойной сверхрешеткой. Для каждой температуры ширина запрещенной зоны приведена к ширине запрещенной зоны, соответствующей 80 К. Плотность мощности возбуждения  $P_{ex} = 1 \text{ Вт/см}^2$ .

при одинаковой форме линии примерно пропорциональна силе осциллятора экситона, в 4 раза больше, чем для КЯ, а в пересчете на одну молекулу CdSe отличие будет десятикратное. Это также подтверждает представление об образовании квантово-размерных островков, так как согласно теоретическим расчетам и экспериментальными данным сила осциллятора для структур с размерностью ниже чем два (т.е. для квантовых проволок и точек) должна существенно возрастать. Если бы субмонослойное осаждение приводило к образованию однородной КЯ сверхмалой толщины, сила осциллятора должна была бы падать в связи с сильной делокализацией волновых функций электрона и дырки, и, следовательно, сильным уменьшением их перекрытия при  $k = 0$ . В модели однородной широкой ямы, при толщине слоя  $\sim 200 \text{ \AA}$  и малом среднем содержании Cd сила осциллятора должна была бы быть также меньше, так как для диапазона толщин  $50 \div 200 \text{ \AA}$  сила осциллятора сильно падает с увеличением ширины ямы [12]. Итак, согласие с экспериментом достигается только в модели массива квантово-размерных островков.

На рис. 6 приведена зависимость спектров ФЛ от плотности мощности накачки для структуры с мультиплицированными субмонослоями. При плотностях мощности возбуждения меньше  $10 \text{ кВт/см}^2$  форма спектра практически не изменяется с увеличением накачки, незначительный сдвиг в длинноволновую сторону обусловлен небольшим перегревом образца. Дальнейшее увеличение плотности мощности накачки приводит к возникновению стимулированного излучения на низкоэнергетичном крае (при 30 и  $100 \text{ кВт/см}^2$ ). При этом разница по энергии между максимумом ФЛ и максимумом стимулированного излучения равна всего 9 мэВ, в то время как для квантовых ям этот сдвиг, по литературным данным, составляет от 30 до 60 мэВ. Столь малый сдвиг в нашем случае, вероятно, обусловлен тем, что в оптическом усилении принимают участие локализованные экситоны, которые могут рекомбинировать излучательно при любой температуре решетки. Огра-

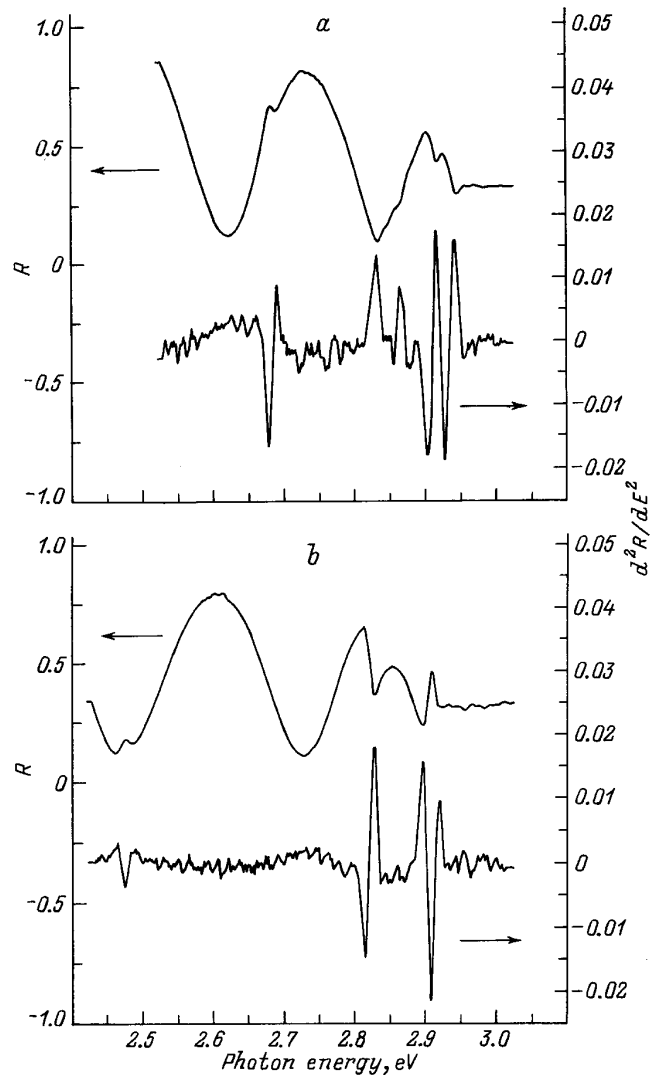
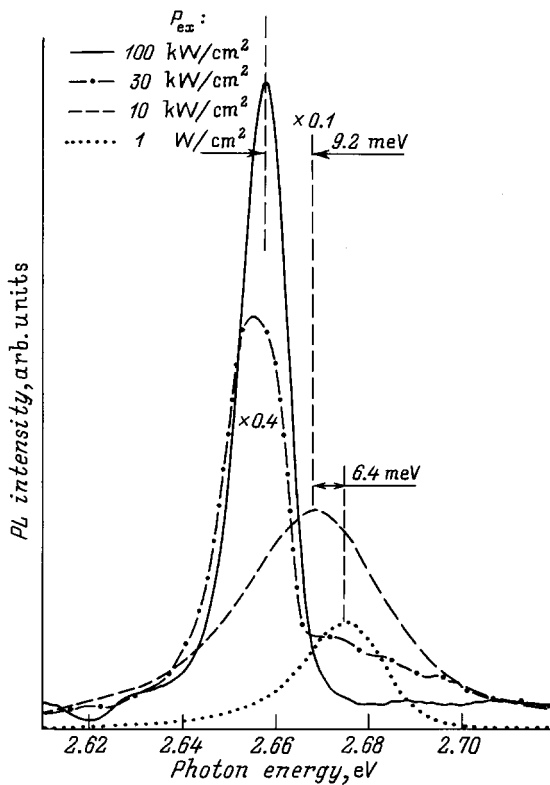


Рис. 5. Спектры оптического отражения и их вторые производные для образцов с субмонослойной сверхрешеткой (a) и КЯ (b). Температура регистрации  $T_{reg} = 80 \text{ К}$ .



**Рис. 6.** Зависимость спектров фотолюминесценции (PL) от плотности мощности накачки для образца с короткопериодной субмонослойной сверхрешеткой. Возбуждение излучением непрерывного He-Cd-лазера —  $P_{ex} = 1 \text{ Вт/см}^2$  и импульсного  $N_2$ -лазера —  $P_{ex} = (10 \div 100) \text{ кВт/см}^2$ . Температура регистрации  $T_{reg} = 80 \text{ К}$ .

ничения, обусловленные правилами отбора по импульсу, важные в трехмерном и двумерном случаях, снимаются.

#### 4. Заключение

В данной работе показано, что:

- осаждение субмонослойных покрытий CdSe на поверхность ZnSe (ZnSSe) приводит к формированию массива наноразмерных островков CdSe с характерными латеральными размерами  $30 \div 40 \text{ \AA}$ ;

- в короткопериодных субмонослойных структурах наблюдается резкое возрастание силы осциллятора экситонных переходов по сравнению со случаем эквивалентной однородной квантовой ямы;

- лазерная генерация в структурах с субмонослоями начинается в непосредственной близости от энергии основного состояния экситона вследствие снятия правил отбора по импульсу;

- показана качественно новая возможность снизить пороговый ток и повысить энергию генерации в полупроводниковых лазерах на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$ , а также в других широкозонных полупроводниках с высокой стабильностью экситонов.

Работа была поддержана корпорацией "Самсунг Электроникс", грантами INTAS-94-481 и Российского фонда фундаментальных исследований N 95-02-04056.

#### Список литературы

- [1] W.D. Johnston, Jr. Phys. Rev. B, **6**, 1455 (1972).
- [2] H. Haug, S. Koch. Phys. St. Sol. B, **82**, 531 (1977).
- [3] J. Ding, M. Hagerott, T. Ishihara, H. Jeon, A.V. Nurmikko. Phys. Rev. B, **47**, 10 528 (1993).
- [4] Y. Kawakami, B. Cavenett, K. Ichino, S. Fujita, S. Fujita. Japan. J. Appl. Phys., **32**, L730 (1993).
- [5] Е.Ф. Гросс, С.А. Пермогоров, Б.Н. Разбирин. ФТТ, **8**, 1483 (1966).
- [6] С.В. Guillaume, J.M. Deveber, F. Salvan. Phys. Rev., **177**, 567 (1969).
- [7] Н.Н. Леденцов, С.В. Иванов, В.М. Максимов, И.В. Седова, И.Г. Табагадзе, П.С. Копьев. ФТП, **29**, 65 (1995).
- [8] В.И. Марченко. Письма ЖЭТФ, **33**, 381 (1981).
- [9] O.L. Alehard, D. Vanderbilt, R.D. Meade, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. Lett., **61**, 1973 (1988).
- [10] S.J. Hwang, W. Shan, J.J. Song, Z.Q. Zhu, T. Yao. Appl. Phys. Lett., **64**, 2267 (1994).
- [11] А.Ю. Егоров, А.Е. Жуков, П.С. Копьев, Н.Н. Леденцов, М.В. Максимов, В.М. Устинов, А.Ф. Цацульников, Н.А. Берт, А.О. Косогов, Д. Бимберг, Ж.И. Алферов. ФТП, **30**, 1682 (1996).
- [12] V. Voiotis, R. Grousson, P. Lavallard, R. Planel. Phys. Rev. B, **52**, 10725 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Optical properties of CdSe-(Zn,Mg)(S,Se) submonolayers

I.L. Krestnikov, M.V. Maximov, S.V. Ivanov, N.N. Ledentsov, S.V. Sorokin, A.F. Tsatsul'nikov, O.G. Lyublinskaya, B.V. Volovik, P.S. Kop'ev, C.M. Sotomayor Torres\*

A.F.Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,

194021 St.Petersburg, Russia

\* Nanoelectronics Research Centre, Department of Electronics and Electrical Engineering, University of Glasgow, United Kingdom

**Abstract** We study optical properties of submonolayer CdSe insertions in ZnSSe matrix. Submonolayer arrangement represents an array of nanoscale ( $40 \text{ \AA}$ ) islands with one monolayer height. Exciton oscillator strength in multi-submonolayer structures strongly increases compared to conventional ZnCdSe quantum wells of comparable width and Cd composition. In submonolayer structures lasing occurs in the vicinity of the heavy hole exciton transition, contrary to the case of conventional ZnCdSe quantum wells, where lasing energy is shifted by one LO-phonon energy towards longer wavelength. The effect is related to lifting of  $k$ -selection rules for exciton recombination in submonolayer structures.