

Молекулярное состояние A^+ -центров в квантовых ямах GaAs/AlGaAs

© П.В. Петров[¶], Ю.Л. Иванов, А.Е. Жуков

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

(Получена 31 октября 2006 г. Принята к печати 12 декабря 2006 г.)

Наряду с одиночными A^+ -центрами в квантовых ямах GaAs/AlGaAs существуют их спаренные, молекулярные, состояния, которые проявляются в наличии второго пика фотолюминесценции, связанной с A^+ -центрами. Это утверждение основывается на особенностях циркулярной поляризации фотолюминесценции, а также на характерных зависимостях амплитуд пиков от степени легирования и температуры. Определена энергия связи дырок в молекулярном состоянии. Выдвинуто предположение, что спаренное состояние двух положительно заряженных A^+ -центров возможно вследствие полярного эффекта.

PACS: 73.21.Fg, 78.67.De, 78.55.Cr

1. Введение

A^+ -центры образуются в результате захвата свободной дырки нейтральным акцептором и являются аналогами отрицательно заряженного иона водорода H^- в полупроводниках p -типа [1]. С помощью техники двойного селективного легирования возможно получение двумерных структур, содержащих значительные концентрации стационарных A^+ - и D -центров (аналоги ионов H^- в полупроводниках n -типа). Вследствие этого в последнее время активно изучались транспортные, оптические и магнитные свойства двумерных структур GaAs/AlGaAs, содержащих A^+ -центры [2–4].

В работе [4], посвященной тонкой спиновой структуре A^+ -центра в квантовых ямах GaAs/AlGaAs шириной 160 Å, линия фотолюминесценции, находящаяся ниже по энергии от линии A^+ -центров примерно на 2.5–3 мэВ, авторами была приписана связанному экситону. Однако дальнейшие исследования структур с двойным селективным легированием, содержащих A^+ -центры, позволяют предложить иную интерпретацию природы этой линии. В настоящей работе приведены данные, свидетельствующие в пользу того, что линия фотолюминесценции с меньшей энергией соответствует излучательному переходу фотовозбужденного электрона на спаренное состояние двух близко расположенных A^+ -центров, образующих единую молекулярную структуру. Образование спаренного, молекулярного, состояния двух положительно заряженных центров может быть энергетически выгодным только при наличии притягивающего потенциала. По нашему мнению, такой потенциал образуется благодаря полярному эффекту, который играет важную роль в полярных полупроводниках типа $A^{II}B^{VI}$, определяя целый ряд их энергетических и структурных свойств. В слабо полярных полупроводниках типа $A^{III}B^V$ полярный эффект заметно проявляется только вблизи резонанса. Так, например, магнито-полярный резонанс для двумерных D^- -центров был хорошо изучен как теоретически, так и экспериментально [5]. Но вследствие большей эффективной массы дырок полярный эффект

в квантовых ямах GaAs/AlGaAs может играть определяющую роль в возникновении молекулярного состояния A^+ -центров, что впервые продемонстрировано в настоящей работе.

2. Эксперимент и его обсуждение

Структуры квантовых ям GaAs/Al_{0.35}Ga_{0.65}As изготавливались так же, как и в [4], методом молекулярно-лучевой эпитаксии в кристаллографическом направлении роста (100) с шириной квантовых ям 180 Å. Для получения стабильных A^+ -центров определенной концентрации применялся метод двойного селективного легирования атомами бериллия. Были выращены три структуры с поверхностной концентрацией A^+ -центров $1.5 \cdot 10^{10}$, $6 \cdot 10^{10}$ и $1.8 \cdot 10^{11}$ см⁻². Спектры циркулярно поляризованной фотолюминесценции (ФЛ) образца с поверхностной концентрацией $1.5 \cdot 10^{10}$ см⁻², снятые при $T = 4.2$ К в магнитном поле ~ 3 Т (рис. 1), согласуются с результатами, полученными в работе [4]. В спектрах

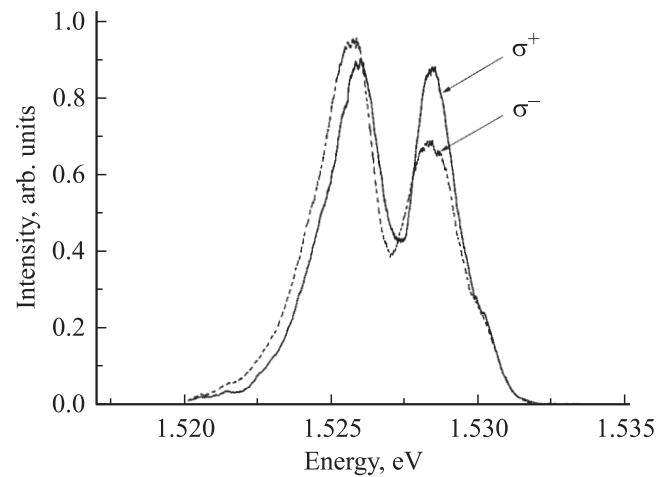


Рис. 1. Спектры циркулярно поляризованной фотолюминесценции образца с концентрацией A^+ -центров $n_s = 1.5 \cdot 10^{10}$ см⁻² в магнитном поле ~ 3 Т, сплошная кривая — σ^+ , пунктир — σ^- ; $T = 4.2$ К.

[¶] E-mail: pavel.petrov@gmail.com

четко различаются две линии: правая линия заметно поляризована и при этом практически не расщеплена по энергии. Интенсивности составляющих левой линии с противоположными направлениями циркулярной поляризации почти равны, но имеют заметное энергетическое расщепление. Поляризационные свойства правой линии соответствуют излучательному переходу электрона на изолированный, парамагнитный в слабых магнитных полях A^+ -центр, спиновые свойства которого были теоретически и экспериментально изучены в работе [4]. Что касается левой линии, то мы полагаем, что она является результатом рекомбинационного процесса с участием фотовозбужденного электрона и одной из двух обменно-взаимодействующих дырок с противоположными спинами $+3/2$ и $-3/2$, находящимися в едином молекулярном состоянии двух близко расположенных A^+ -центров ($(A^+)_2$ -состоянии). Поскольку полный момент J такого состояния равен нулю, его дырочные уровни в магнитном поле не смещаются, и вероятность захвата фотовозбужденного электрона этими дырками одинаковая. Поэтому интенсивность электронных переходов на это $(A^+)_2$ -состояние в магнитном поле определяется только электронным спиновым расщеплением, которое даже в максимальном магнитном поле наших экспериментов $4T$ не превышает kT . В результате количество электронов с противоположными спинами оказывается практически равным, интенсивность переходов, как и амплитуды линий с разными поляризациями, также оказывается равной. Однако следует учесть, что после рекомбинации дырки, например со спином $+3/2$, остается другая дырка со спином $-3/2$, энергия которой в магнитном поле изменяется на $3/2\mu_0g_hB$ (здесь g_h — g -фактор дырки). Поэтому в спектре ФЛ переход с одной поляризацией будет сдвинут от перехода с другой поляризацией на величину $3\mu_0g_hB$. Таким образом, спектр поляризации ФЛ, обусловленный излучательной рекомбинацией молекулярного A^+ -центра, будет состоять из двух линий примерно равной интенсивности, поляризованных противоположным образом и сдвинут относительно друг друга. Наблюдаемая в эксперименте величина энергетического расщепления соответствует g -фактору дырки $g_h \approx 0.6$, что совпадает с литературными данными для основного состояния локализованных дырок в таких квантовых ямах [6].

Вероятность образования молекулярных $(A^+)_2$ -состояний, очевидно, должна зависеть от концентрации легирующей примеси. Действительно (см. рис. 2), при повышении концентрации легирующей примеси интенсивность линии фотолюминесценции атомарных A^+ -центров уменьшается, а интенсивность линии с меньшей энергией квантов увеличивается. При больших концентрациях легирования, приближающихся к перекрытию волновых функций всех A^+ -центров, линия фотолюминесценции, связанная с атомарными A^+ -центрами, практически не видна и остается лишь широкая линия с меньшей энергией квантов. Такое поведение амплитуд линий фотолюминесценции можно объяснить тем, что с

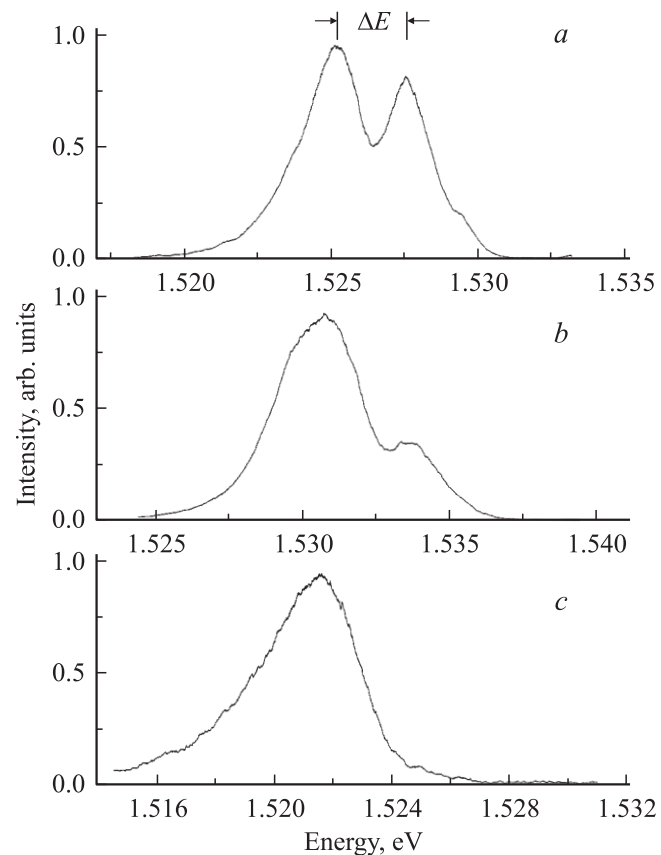


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов с поверхностной концентрацией A^+ -центров $1.5 \cdot 10^{10}$ (a), $6 \cdot 10^{10}$ (b) и $1.8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (c); $T = 4.2 \text{ К}$. Некоторое несовпадение положений линий по энергии можно объяснить разбросом ширинам и химического состава в барьерах.

увеличением степени легирования отдельные атомарные A^+ -центры постепенно переходят в связанные молекулярные состояния.

Как показано в [7], фотолюминесцентные измерения позволяют определить энергию активации A^+ -центров. Линия фотолюминесценции, связанная с молекулярным состоянием A^+ -центров, находится ниже по энергии, чем линия фотолюминесценции атомарных A^+ -центров. Это означает, что энергия активации молекулярного состояния A^+ -центров больше, чем энергия активации их атомарного состояния. Иными словами, „выбросить“ дырку в зону валентных связей из молекулярного состояния тяжелее, чем из атомарного.

Помимо фотолюминесцентных измерений энергию активации молекулярных состояний непосредственно можно было бы определить в экспериментах по измерению субмиллиметровой фотопроводимости или по температурным зависимостям их концентрации. Однако при повышении температуры прежде, чем произойдет выброс одной из дырок молекулярных A^+ -центров в зону валентных связей, происходит разрыв связи между обменно-взаимодействующими дырками молекулярного состояния, в результате чего число молекулярных со-

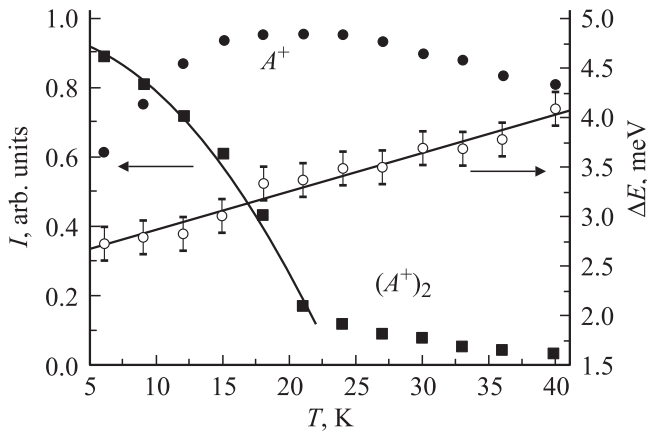


Рис. 3. Зависимость амплитуды линий атомарного (A^+) и молекулярного ($(A^+)_2$) состояний A^+ -центров от температуры. Полыми кружками показана температурная зависимость энергии связи дырок в молекулярном состоянии.

стояний уменьшается. Сказанное иллюстрирует эксперимент, в котором изучалась температурная зависимость интенсивности линий атомарных и молекулярных A^+ -центров. Как показано на рис. 3, при повышении температуры происходит быстрое уменьшение интенсивности линии молекулярных состояний с одновременным ростом интенсивности линии атомарных A^+ -центров. Иными словами, молекулы, распадаясь, превращаются в атомы. Этот экспериментальный факт еще раз подтверждает существование молекулярного состояния.

Образование пар из положительно заряженных дырок близко расположенных A^+ -центров возможно только при наличии притягивающего потенциала. Притяжение одноименных зарядов в твердых телах возникает в результате электрон-фононного взаимодействия. В полярных кристаллах носитель заряда кулоновски взаимодействует с ионами решетки, вследствие чего возникает потенциал автолокализации. Носитель заряда захватывается этим потенциалом, образуя полярон. Возможно также формирование биполярона, когда в потенциале деформированной решетки локализуются два носителя с антипараллельными спинами. Биполяронное спаривание свободных носителей заряда в полярных кристаллах возможно только при достаточной величине постоянной электрон-фотонного взаимодействия α . По теоретическим оценкам [8], наименьшее значение, при котором возможно образование стабильных пар в двумерной структуре, $\alpha = 2.9$, что на порядок превышает величину α в GaAs p -типа. Однако в работе [9] теоретически было показано, что образование пар не свободными носителями заряда, а зарядами, локализованными на близко расположенных парамагнитных центрах, таких как A^+ - и D -центры, может быть энергетически выгодно даже при таких условиях, когда свободный биполярон нестабилен.

Энергия связи молекулярного $(A^+)_2$ -состояния, по аналогии с энергией связи биполярона, равна $\Delta E = E[(A^+)_2] - 2E[A^+]$, где $E[(A^+)_2]$ — энергия спарен-

ного состояния, а $E[A^+]$ — энергия изолированного A^+ -центра. По измеренным спектрам фотолюминесценции можно определить экспериментальное значение ΔE . Закон сохранения энергии при рекомбинации электрона и одной из дырок $(A^+)_2$ -состояния можно записать в следующем виде: $2E[A^+] + \Delta E = E[A^+] + h\nu_1$. Здесь $h\nu_1$ — энергия излученного кванта, энергия отсчитывается вниз от дна зоны проводимости. Учитывая то, что величина $E[A^+]$ в данном случае будет равна энергии $h\nu_2$, излучаемой при рекомбинации изолированного A^+ -центра, очевидно, что $\Delta E = h\nu_1 - h\nu_2$, т.е. энергия связи равна энергетическому расстоянию между линиями. Здесь мы пренебрегаем тем, что в процессе рекомбинации потенциал деформированной решетки изменяется медленно и влияет на конечное состояние оставшегося A^+ -центра. По нашим температурным измерениям, энергия связи ΔE в образце с концентрацией легирующей примеси бериллия $n_s = 6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ линейно возрастает с температурой от 2.7 мэВ при 6 К до 4.1 мэВ при 40 К. Рост энергии связи молекулярного $(A^+)_2$ -состояния является подтверждением поляронной природы парного состояния. Действительно, естественно предположить, что в силу дисперсии пар по расстоянию между центрами энергии связи дырок в различных парах различна. Поэтому при повышении температуры прежде всего разрушаются пары с меньшей энергией связи, что приводит к смещению линии $(A^+)_2$ -состояний в сторону меньших энергий и увеличению энергетического зазора между линиями A^+ и $(A^+)_2$.

Температурная зависимость интенсивности линии молекулярного $(A^+)_2$ -состояния имеет ярко выраженный неактивационный характер. Данный факт, по нашему мнению, объясняется тем, что распад молекулярного состояния происходит вследствие нарушения антипараллельности спинов дырок с ростом температуры.

3. Заключение

В заключение следует отметить, что приведенные экспериментальные данные, их объяснение и их сопоставление с имеющейся теорией поляронного эффекта в материалах $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, на наш взгляд, неопровержимо свидетельствуют в пользу существования молекулярных состояний A^+ -центров в квантовых ямах GaAs/AlGaAs. В материалах $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ эти состояния обнаружены впервые, и они требуют дальнейшего как экспериментального, так и теоретического исследования.

Работа поддержана грантом РФФИ № 05-02-16520, частично грантом президента „Ведущие научные школы“ НШ-5920.2006.2, частично грантом Н.П.2.1.1.2215 Министерства образования и науки РФ, проектом Санкт-Петербургского научного центра РАН. Авторы выражают благодарность также Фонду содействия отечественной науке.

Список литературы

- [1] Е.М. Гершензон, А.П. Мельников, Р.И. Рабинович, Н.А. Серебрякова. УФН, **132**, 353 (1980).
- [2] Н.В. Агринская, Ю.Л. Ив́анов, В.М. Устинов, Д.А. Полоскин. ФТП, **35**, 571 (2000).
- [3] Ю.Л. Ив́анов, П.В. Петров, А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. ФТП, **37**, 91 (2003).
- [4] П.В. Петров, Ю.Л. Ив́анов, К.С. Романов, А.А. Тонких, Н.С. Аверкиев. ФТП, **40**, 1099 (2006).
- [5] S. Huant, B. Etienne, N. Coron. Phys. Rev. B, **51**, 5488 (1995).
- [6] Q.X. Zhao, P.O. Holtz, A. Pasquarello, B. Monemar, M. Willander. Phys. Rev. B, **50**, 2393 (1994).
- [7] Ю.Л. Ив́анов, Н.В. Агринская, П.В. Петров, В.М. Устинов, Г.Э. Цырлин. ФТП, **36**, 993 (2002).
- [8] M.A. Smondyrev, J.T. Devreese, F.M. Peeters. Phys. Rev. B, **51**, 15008 (1995).
- [9] N. Kashirina, V. Lakhno, V. Sychyov. Phys. Rev. B, **71**, 134 301 (2005).

Редактор Л.В. Беляков

Molecular state of A^+ centers in GaAs/AlGaAs QW

P.V. Petrov, Yu.L. Ivánov, A.E. Zhukov

Ioffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Sciences
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Together with single A^+ centers GaAs/AlGaAs QW coupled molecular states of A^+ centers exist. They manifest in additional peak of photoluminescence connected with A^+ centers. The statement is based on peculiarity of circular polarization of photoluminescence and dependences of peaks amplitudes from degree of doping and temperature. The binding energy between holes in molecular state is determined. The coupled states of positive A^+ centers are assumed to be related to polaron effect.