

Экситонный спектр квантовых ям ZnO/ZnMgO

© М.А. Бобров[¶], А.А. Торопов, С.В. Иванов, А. El-Shaar*, А. Bakin*, А. Waag*

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

* Institute of Semiconductor Technology, TU Braunschweig,
D-38106 Braunschweig, Germany

(Получена 30 ноября 2010 г. Принята к печати 6 декабря 2010 г.)

Исследован экситонный спектр вюрцитных квантовых ям ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO с шириной порядка или более борковского радиуса экситона, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией кислорода на подложке сапфира (0001). Экспериментально измерены низкотемпературные (25 К) спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ), позволившие разрешить пики поглощения света экситонами в квантовой яме. Теоретически спектр экситонов в квантовой яме определен в результате численного решения уравнения Шредингера вариационным методом. Величина упругих напряжений в структуре, используемая в расчете, определялась путем теоретического моделирования измеренных спектров оптического отражения. Сравнение эксперимента с теорией позволило определить наблюдаемые особенности в спектрах ВФЛ как экситоны, включающие нижний уровень размерного квантования электронов и два первых уровня дырок для A- и B-валентных зон вюрцитного кристалла. Уточнены значения масс электронов и дырок в ZnO и оценена величина встроенного электрического поля, определяемого спонтанной и пьезоэлектрической поляризациями.

1. Введение

Оксид цинка (ZnO) и соединения на его основе в последнее время привлекают внимание как новые перспективные материалы для оптоэлектроники в ультрафиолетовой (УФ) и фиолетовой областях спектра. Особый интерес к ZnO связан с экспериментальными наблюдениями стимулированного экситонного излучения вплоть до комнатной температуры [1,2], что позволяет рассматривать гетероструктуры на его основе как альтернативу более дорогостоящим структурам в системе нитридов галлия, индия и алюминия. Большая энергия связи экситона (60 мэВ) и большая сила осциллятора экситонных переходов позволяют надеяться на высокую эффективность в светоизлучающих применениях.

Наиболее изученными квантово-размерными гетероструктурами на основе оксида цинка являются квантовые ямы (КЯ), изготовленные в системе ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO, где ZnO представляет собой материал квантовой ямы, а Zn_{1-x}Mg_xO — материал барьеров, ширина запрещенной зоны которого может варьироваться от 3.36 эВ ($x = 0$) до 3.87 эВ ($x = 0.33$) [2,3,4]. Даже для лучших структур приведенная в публикациях ширина пика экситонного поглощения в квантовой яме превышает 20–30 мэВ. Большое неоднородное уширение экситонного резонанса связано с существенными флуктуациями ширины КЯ вюрцитных полупроводников [5] и композиции твердого раствора Zn_{1-x}Mg_xO. Оба эффекта особенно значительны для квантовых ям с малой толщиной. Кроме того, степень разупорядоченности твердого раствора Zn_{1-x}Mg_xO увеличивается с ростом x , что, видимо, связано с существованием областей нестабильности при определенных составах тройного твердого

раствора [6]. Следствием неоднородного уширения является невозможность спектрального разрешения экситонной структуры, связанной с расщеплением валентной зоны вюрцитного полупроводника на три зоны (A, B и C). Изготовление и исследование структур лучшего качества, характеризующихся меньшей величиной неоднородного уширения, необходимо для уточнения зонных параметров ZnO, в первую очередь эффективных масс дырок. В настоящее время эти параметры определены с большой погрешностью [2].

Другой особенностью вюрцитных КЯ является наличие спонтанной и пьезоэлектрической поляризации, приводящих к возникновению встроенного электрического поля. Влияние электрического поля на экситонный спектр особенно заметно в более широких КЯ, обуславливая длинноволновый сдвиг энергии возбуждения экситона и уменьшение его силы осциллятора [7].

Задачей данной работы являлось изготовление КЯ ZnO/ZnMgO с улучшенным структурным качеством и исследование их экситонных свойств с целью уточнения зонных параметров: эффективных масс носителей заряда и встроенного электрического поля.

2. Образцы и экспериментальные методики

Для исследования были выбраны три образца: две структуры с различной шириной КЯ — 2.2 и 4.2 нм и объемный слой ZnO. Объемный слой оксида цинка был выращен методом гидридной газофазной эпитаксии (ГГФЭ) (Tokyo Denpa CO., L). Квантовые ямы были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией кислорода (МПЭ ПА) на подложке сапфира (0001) с использованием модифицированной установки МПЭ Varian Gen II. После часового

[¶] E-mail: largaseal@gmail.com

отжига подложки при температуре $T_S = 700^\circ\text{C}$ и следовавшей за ним 30-минутной выдержки подложки в потоке активированного кислорода при $T_S = 750^\circ\text{C}$ выращивалась последовательность тонких буферных слоев MgO и ZnO. Сначала на подложку осаждался высокотемпературный буферный слой MgO толщиной ~ 2 нм при $T_S = 700\text{--}750^\circ\text{C}$ и скорости роста $r \approx 0.004 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$. Вслед за ним — три низкотемпературных буферных слоя ZnO общей толщиной 10–15 нм при скорости роста $r \approx 0.004 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ и температурах последовательно 300, 350 и 400°C . За каждым буферным слоем следовал высокотемпературный отжиг при $T_S = 700^\circ\text{C}$ в течение 5 мин. Такая последовательность гарантировала воспроизводимое получение атомарно-гладкой поверхности ZnO для последующего роста структур [8]. Основной эпитаксиальный слой ZnO (250 нм — в структурах с КЯ) выращивался при $T_S = 450^\circ\text{C}$ и $r \approx 0.1\text{--}0.2 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ в условиях обогащения поверхности Zn при соотношении потоков $\text{O}/\text{Zn} \approx 0.8\text{--}0.9$, определяемом согласно [3]. Слои $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ толщиной ~ 50 нм в структурах с КЯ и сами КЯ выращивались при пониженной температуре $T_S = 400^\circ\text{C}$, $r \approx 0.1 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ и большем обогащении поверхности элементами II группы ($\text{O}/\text{Zn} \approx 0.6\text{--}0.7$). При этом содержание Mg в слоях контролировалось как отношение $x = \text{Mg}/\text{O}$ [3]. Для относительно малого $x < 0.3$ ($x \approx 0.15$ в данном случае) подобные технологические условия позволили получать высококачественные эпитаксиальные слои и гетероструктуры в системе ZnO/ZnMgO [9].

Образцы исследовались методами спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ), возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) и отражения. Для измерения спектров ВФЛ и отражения использовался свет ксеноновой лампы, пропущенный через монохроматор. Спектры ФЛ возбуждались линией 325 нм непрерывного гелий-кадмиевого лазера. Все спектры снимались при температуре $T \approx 25$ К при помещении образцов в оптический проточный гелиевый криостат с холодильником замкнутого цикла.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Оценка упругих напряжений

Из-за рассогласования параметра кристаллических решеток и различия в коэффициенте температурного расширения подложки и слоев гетероструктуры, в ней при росте возникают упругие деформации. Величины упругих деформаций и напряжений оценивались по положению экситонных особенностей в буферном слое ZnO [10], которые определялись в результате теоретической подгонки измеренных спектров отражения. При подгонке спектр отражения света от многослойной структуры вычислялся методом матриц переноса [11]. Для вычисления оптического отражения использовалась зависимость диэлектрической проницаемости от частоты в окрестностях экситонных резонансов

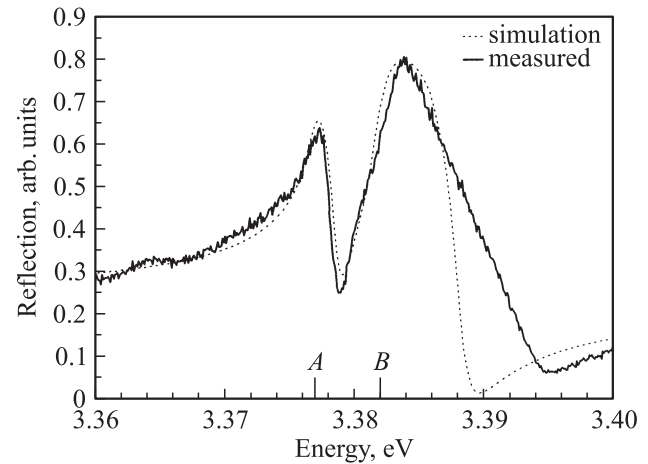


Рис. 1. Спектр отражения от объемного слоя ZnO (сплошная линия), измеренный при $T = 25$ К, и результат численного моделирования (пунктирная линия).

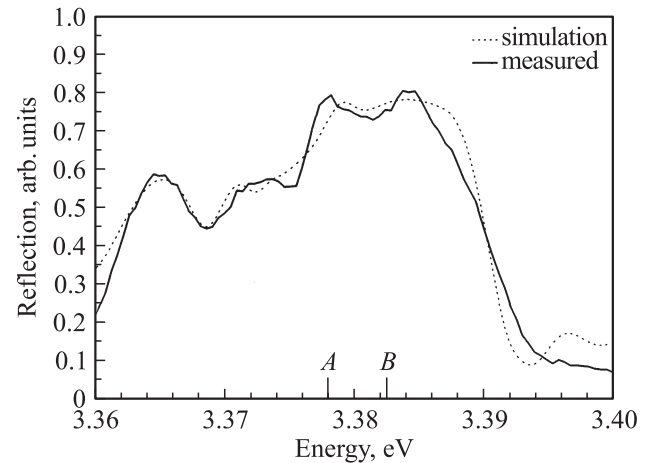


Рис. 2. Спектр отражения от КЯ шириной 2.2 нм (сплошная линия), измеренный при $T = 25$ К, и результат численного моделирования (пунктирная линия).

вида: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b + \sum_j \frac{f_j \omega_{0,j}}{\omega_{0,j} - i\Gamma_j - \omega}$. Здесь ε_b — фоновая диэлектрическая постоянная. В нашем случае индекс экситонного резонанса j принимает значения $j = 1$ для экситона тяжелой дырки (A-экситон) и $j = 2$ для экситона легкой дырки (B-экситон). Каждый j резонанс описывается $\omega_{0,j}$ — резонансной частотой, Γ_j — параметром затухания и f_j — силой осциллятора. Фоновая диэлектрическая проницаемость была взята $\varepsilon_b = 8$.

Сертифицированный объемный слой ZnO, уровень внутренних напряжений в котором был минимален, использовался в качестве референтного образца. На рис. 1 и 2 приведены спектры отражения от объемного слоя ZnO и от структуры с квантовой ямой. На этих графиках видны спектральные особенности, соответствующие A- и B-свободным экситонам. В структуре с квантовой ямой

Значения экситонных параметров, полученных в результате моделирования измеренных спектров оптического отражения

Образец	$\hbar\omega_{0,A}$, эВ	$\hbar\omega_{0,B}$, эВ	f_A	f_B	$\hbar\Gamma_A$, мэВ	$\hbar\Gamma_B$, мэВ
Объемный слой	3.377	3.382	0.0093	0.01	0.66	0.67
КЯ 2.2 нм	3.378	3.383	0.011	0.014	1.3	2.7
КЯ 4.2 нм	3.379	3.385	0.012	0.0135	1.1	1.5

эти особенности были идентифицированы как экситоны в относительно толстом буферном слое ZnO. На спектре рис. 2 пики ниже энергии, соответствующей А-экситону, являются проявлением интерференции в слоях ZnO и ZnMgO. Отсутствие этих пиков на рис. 1 объясняется различием между толщинами слоев ZnO (для объемного слоя — ~ 400 нм, для буферного слоя в КЯ — ~ 250 нм) и наличием слоев ZnMgO в КЯ. Сравнивая спектры объемного слоя ZnO и КЯ ZnO/ZnMgO, можно видеть смещение экситонных пиков, которое свидетельствует о наличии упругих напряжений в буферном слое ZnO структуры с квантовой ямой. Экситонные пики смещаются на величину порядка 2–3 мэВ; эта поправка будет учтена при моделировании энергии связи экситона в структурах с КЯ. В таблице приведены значения экситонных параметров, полученных в результате моделирования измеренных спектров оптического отражения во всех трех образцах. Анализ полученных значений резонансных энергий экситонов совместно с данными работы [10] позволил оценить величину упругих напряжений в буферном слое ZnO структур с квантовыми ямами как 2–3 кбар.

Для определения деформаций в слое КЯ критическая толщина псевдоморфного роста слоя ZnMgO в структурах с квантовыми ямами была оценена с использованием модели Фишера [12] с параметрами кристаллической решетки a , равными 3.249 Å и 3.254 Å для ZnO и Zn_{0.88}MgO_{0.12} соответственно [4]. Вычисленное значение критической толщины (~ 150 нм) значительно превосходит толщину выращенного слоя ZnMgO в структурах (50 нм) и, следовательно, слой ZnMgO в КЯ напряжен и псевдоморфен по отношению к буферному слою ZnO. Вследствие этого можно ожидать, что деформации в квантовой яме идентичны деформациям в буферном слое.

3.2. Спектры возбуждения фотолюминесценции

Спектры ВФЛ, измеренные в образцах с квантовыми ямами различной ширины, приведены на рис. 3. При измерении спектров ВФЛ длина волны регистрации соответствовала длинноволновому крылу линии ФЛ локализованных экситонов в КЯ, а длина волны возбуждения сканировалась в пределах интересующей спектральной

области. На представленных графиках ВФЛ можно видеть пики, соответствующие основным А- и В-экситонам в квантовой яме. Третий пик, наблюдаемый в области больших энергий, в первом приближении может быть приписан как основному С-экситону, так и А- (В)-экситонам, включающим возбужденные уровни носителей в квантовой яме.

Данные об измеренных энергиях резонансных пиков представлены на рис. 4. Как и следовало ожидать, с увеличением ширины квантовой ямы a энергия перехода уменьшается. При $a \rightarrow \infty$ энергия перехода стремится к предельному значению энергии перехода объемного (3D) экситона. При $a \rightarrow 0$ энергия связи экситона уменьшается, так как в этом случае электрон и дырка локализованы в основном в областях барьерных слоев, и энергия перехода стремится к объемному значению экситона, характерному для барьеров.

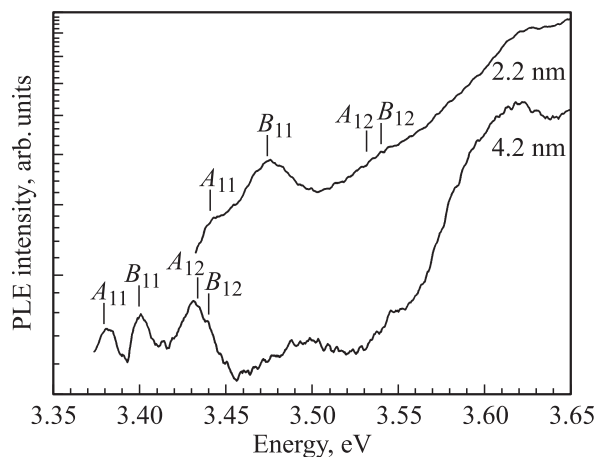


Рис. 3. Спектры ВФЛ в КЯ 2.2 и 4.2 нм, измеренные при $T = 25$ К.

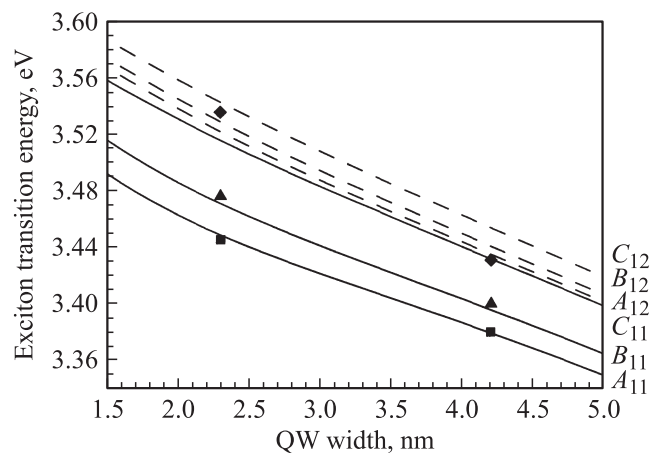


Рис. 4. Зависимости энергии оптического перехода экситона от ширины КЯ с учетом встроенного электрического поля. Сплошные линии — численный расчет для переходов $e1-A(B)1$; пунктирные линии — расчет для переходов $e1-A(B)2$; треугольниками, квадратами и ромбами обозначены экспериментальные данные, полученные из спектров ВФЛ.

3.3. Расчет экситонного спектра в квантовой яме

Для определения зонных параметров оксида цинка энергия экситонных состояний в квантовой яме была рассчитана с помощью вариационного метода в модели огибающих функций [13,14]. Использовались следующие основные параметры: m_i — эффективная масса дырки (где i связана с соответствующей A -, B -, C -валентной зоной в кристалле ZnO); E_g — запрещенная зона как в барьере, так и в КЯ; $\Delta E_{\text{stress}} = 3 \text{ мэВ}$ — добавка к запрещенной зоне, вызванная наличием напряжений в структуре с КЯ; E_{QW} и E_{Bar} — встроенное электрическое поле в КЯ и барьере соответственно. Исходя из спектров ФЛ была оценена разница между запрещенными зонами $\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$ и ZnO, равная 0.213. Соотношение между зоной проводимости и валентной зоной выбиралось как $\frac{\Delta E_c}{\Delta E_v} = \frac{0.6}{0.4}$. В работе [13] было показано, что, используя такое соотношение, расчет наиболее точно соотносится с экспериментальными данными. В работе [15] показано, что для узких квантовых ям, начиная с 4 нм и меньше, где квантово-размерный эффект превалирует, становится заметным обменное взаимодействие между валентными зонами, соответствующими A - и B -экситонам. Для образца с шириной КЯ 2.2 нм, используя данные работы [15], следует сделать поправку, учитывающую обменное взаимодействие, которая увеличивает энергию оптического перехода экситона на $\sim 10 \text{ мэВ}$. Для структуры с шириной КЯ 4.2 нм поправки, связанные с обменным взаимодействием, не существенны. Энергии основных A - и B -экситонных переходов (A_1 , B_{11}), показанные на рис. 4 в зависимости от ширины квантовой ямы, получены для встроенного электрического поля $E_{\text{QW}} = 4.48 \cdot 10^5 \text{ В/см}$ в квантовой яме и эффективных масс, равных $m_{hA} = 1.55 \cdot m_0$, $m_{hB} = 1 \cdot m_0$, $m_{hC} = 0.5 \cdot m_0$, $m_e = 0.28 \cdot m_0$.

Встроенное электрическое поле разрешает переходы между уровнями электронов и дырок разной четности. С учетом этого экспериментальные данные, обозначенные на рис. 4 ромбами, могут соответствовать как переходам с основного энергетического уровня электрона в зоне проводимости на второй энергетический уровень дырки в валентной зоне, связанной с A - и B -экситонами (A_{12} , B_{12}), так и переходу, связанному с основным C -экситоном (C_{11}). Измеренные экспериментальные данные не позволяют надежно разделить эти две возможности.

Возможная ошибка в толщине слоев при росте образцов с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии оценивается как $\sim 10\%$. С учетом этой ошибки значения эффективных масс дырок определены как $m_{hA} = (1.55 \pm 0.15) \cdot m_0$, $m_{hB} = (1 \pm 0.15) \cdot m_0$.

4. Заключение

Исследованы высококачественные структуры с квантовыми ямами ZnO/ZnMgO, выращенные методом

молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией кислорода на c -сапфире и содержащие оптимизированную последовательность буферных слоев. Проведены исследования спектров фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции и отражения света в квантовых ямах ZnO/ZnMgO и референтном объемном слое ZnO. Впервые спектрально разрешены пики поглощения A - и B -экситонов в квантовых ямах.

Сравнение экспериментальных данных с численным расчетом позволило уточнить значения эффективных масс электронов и дырок A и B -валентных зон в ZnO: $m_{hA} = 1.55 \cdot m_0$, $m_{hB} = 1 \cdot m_0$, $m_e = 0.28 \cdot m_0$. Исходя из численного моделирования энергии связи экситона в КЯ, была оценена величина встроенного электрического поля $E_{\text{QW}} = 4.48 \cdot 10^5 \text{ В/см}$.

Исследования проводились при поддержке гранта РФФИ (№ 08-02-00953), гранта МНТЦ № 3754 и программы ОФН „Новые материалы“, а также грантов DFG (ВА 2869/3-1 и WA 860/8-1).

Список литературы

- [1] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041 301 (2005).
- [2] Claus Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt. *Phys. Status Solidi (B)*, **247**, (6), 1424 (2010).
- [3] S.V. Ivanov, A. El-Shaer, T.V. Shubina, S.B. Listoshin, A. Bakin, A. Waag. *Phys. Status Solidi* **40**, **154** (2007).
- [4] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinumab, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, (19), 2466 (1998).
- [5] A. Ohtomo, M. Kawasaki, I. Ohkubo, H. Koinuma, T. Yasuda, Y. Segawa. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 980 (1999).
- [6] J.-M. Chauveau, J. Vives, J. Zúñiga-Pérez, M. Laügt, M. Teisseire, C. Deparis, C. Morhain. *B.Vinter. Appl. Phys. Lett.* **93**, 231 911 (2008).
- [7] J.A. Davis, C. Jagadish, *Laser & Photon Rev.*, **3**, 85 (2009).
- [8] B. Pecz, A. El-Shaer, A. Bakin, A.-C. Mofor, A. Waag, J. Stoemenos. *J. Appl. Phys.*, **100**, 103 506 (2006).
- [9] A. Bakin, A. El-Shaer, A.C. Mofor, M. Kreye, A. Waag, F. Vertram, J. Christen, M. Heuken, J. Stoimenos. *J. Cryst. Growth*, **287**, 7 (2006).
- [10] B. Gil, A. Lussion, V. Sallet, S.-A. Said-Hassani, R. Triboulet, P. Bigenwald. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L1089 (2001).
- [11] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики* (М., Наука, 1973). [M. Born, E. Wolf. *Principles of Optics* (Pergamon, Oxford, 1965).]
- [12] A. Fischer, H. Kuhne, H. Richter. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2712 (1994).
- [13] G. Coli, K.K. Bajaj. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2861 (2001).
- [14] S.M. Cao, M. Willander, E.L. Ivchenko, A.I. Nesvizhskii, A.A. Toropov. *Superlatt. Microstruct.*, **17** (1995).
- [15] B. Gill, P. Lefebvre, T. Bretagnon, T. Guillet, J.A. Sans, T. Taliercio. *Phys. Rev. B*, **74**, 153 302 (2006).

Редактор Л.В. Беляков

Excitonic spectrum of ZnO/ZnMgO quantum wells

M.A. Bobrov, A.A. Toropov, S.V. Ivanov, A. El-Shaer, A. Bakin*, A. Waag**

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

* Institute of Semiconductor Technology,
TU Braunschweig,
D-38106 Braunschweig, Germany

Abstract An excitonic spectrum was investigated in wurtzite ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO quantum wells, whose width is of the order or exceeds Bohr exciton radius, grown on sapphire (0001) substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy. Low temperature (25 K) photoluminescence excitation spectra (PLE) were experimentally measured, allowing one to resolve exciton absorption peaks. Theoretically, the spectra of excitons in a quantum well were determined as a result of numerical solution of Schrödinger equation by a variational method. The value of elastic stress in the structure, which was used in the variation calculation, was determined by theoretical simulation of the measured spectra of optical reflection. Comparison of the experimental data with the theoretical calculations allowed us to determine specific features in the spectra of PLE as excitons involving the lowest confined level of electrons and first two levels of holes for *A* and *B* valence bands of a wurtzite crystal. Effective masses of electrons and holes in ZnO are specified and the value of the internal electric field induced by both spontaneous and piezoelectric polarization is estimated.