УДК 535.215.4; 535.34; 535.37

Кондратенко С. В., д.ф.-м.н., доц.

Вплив флуктуацій розмірів складу на люмінесцентні властивості ансамблю нанооб'єктів InGaAs

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська 64/13
e-mail: kondr@univ.kiev.ua

S. V. Kondratenko, Dr. Sci., Ass.Prof.

Effect of size and composition fluctuations on the luminescent properties of ensemble of InGaAs nanoobjects

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail: kondr@univ.kiev.ua

У даній роботі досліджено люмінесцентні властивості гетероструктур InGaAs/GaAs з нанорозмірними об'єктами InGaAs. Досліджено форму спектрів фотолюмінесценції в діапазоні температур 10-290 К. Розраховано електронний спектр гетеросистем та енергій міжзонних переходів для нанооб'єктів InGaAs різного розміру та компонентного складу. Показано, що форма спектрів фотолюмінесценції визначається гаусовим розподілом енергій зонного-зонного переходу за участю основних станів зони провідності та валентної зони. Фізичною причину спостережуваного розкиду енергій є дисперсія розмірів, неоднорідності компонентного складу та деформацій в ансамблі нанооб'єктів InGaAs.

Ключові слова: фотолюмінесценція, гетероструктури, квантово-розмірні ефекти.

The luminescent properties of heterostructures InGaAs/GaAs with InGaAs nanoscale objects were investigated. Multilayer heterostructures were grown using molecular beam epitaxy technique. The shape of the photoluminescence spectra were studied in the temperature range from 10 K to 290 K. The electronic spectrum of heterosystems as well as the energy of interband transitions for InGaAs nano-objects were calculated for different sizes and InGaAs component composition. It is shown that the shape of the photoluminescence spectra is determined by the Gaussian distribution of the energy of band-to-band optical transitions between the ground states of the conduction band and valence band of nanoscale objects. The physical reason for the observed energy dispertion is the variation of sizes, heterogeneity of component composition and strain relief in the ensemble of nano-objects InGaAs. Non-monotonic temperature dependence of the width of the photoluminescence spectra indicates the existence of temperature-dependent redistribution of photoexcited charge carriers between neighbouring nanoislands having different energy of the ground states.

Key Words: photoluminescence, heterostructures, quantum-size effects

Статтю представив д.ф.-м.н., проф. Макарець М. В.

Вступ

Гетероструктури з самоорганізованими квантовими точками та квантовими нитками є привабливими об'єктами з точки зору фундаментальної фізики та їхнього практичного застосування в оптоелектроніці. Електронна структура та оптичні властивості таких систем головним чином визначаються формою та розміром КТ, композиційним профілем, розподілом механічних напружень тощо [1]. Квантові точки та квантові нитки InGaAs останнім часом є об'єктом інтенсивних досліджень. Значна кількість публікацій була присвячена вивченню оптичних та фотоелектричних властивостей InGaAs КТ, зокрема спектрів поглинання [2], фотопровідності [3] та фотолюмінесценції [4]. Було показано, що оптичні та електричні властивості цих наногетероструктур визначаються морфологією, компонентним складом та просторовим розподілом деформацій. Результати досліджень квантово-розмірних гетероструктур виявили перспективи щодо їх застосування як активних елементів нових сонячних елементів, фотодетекторів та транзисторів. На сьогодні, розроблено фотодетектори з InGaAs квантовими точками, які фоточутливі в середньому (3-5 мкм) та

© С. В. Кондратенко, 2014

дальньому (8-14 мкм) інфрачервоному діапазоні, в основу роботи яких покладено електронні переходи за участю квантово-розмірних станів. Квантові точки InAs в матриці GaAs використані як активне середовище інфрачервоних лазерів [7].

Невідповідність сталих ґраток наноострівців $In_xGa_{1-x}As$ та її GaAs оточення (~ 7x %) зумовлюють виникнення суттєвих механічних напружень в околі InGaAs, які в свою чергу призводять до утворення інтерфейсних пасток [6, 7]. Ансамблю самоорганізованих КТ властива також неоднорідність їх компонентного складу, зокрема величина дещо відрізняється як в межах нанооб'єкту, так і для сусідніх нанокластерів. Зазначені неоднорідності можуть мати істотний вплив на електричні та оптичні властивості систем з КТ і, отже, на роботу електронних та оптоелектронних пристроїв на їх основі.

У даній роботі представлено результати досліджень електронного спектру та оптичних властивостей гетероструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ з нанорозмірними об'єктами $In_xGa_{1-x}As$. Наведені дослідження спрямовані на вивчення повного електронного спектра гетеросистем, зокрема на з'ясування впливу варіацій розмірів та компонентного складу нанооб'єктів на форму спектрів фотолюмінесценції та температурні залежності інтегральної фотолюмінесценції.

Експеримент

Досліджувані багатошарові $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ гетероструктури вирощені методом молекулярно-променевої епітаксії на напівізольованій підкладці GaAs з кристалічною орієнтацією поверхні зрізу (001). Після видалення з її поверхні окисного шару (температура підкладки $T \approx 650$ ºC) вирощувався буферний шар GaAs товщиною 0.5 μm ($T \approx 600$ ºC, швидкість росту складала 1 моношар (МШ) в секунду, (1.0 МШ/с)). Після чого температура підкладки знижувалася до 540 ºC і вирощувалися N шарів $In_xGa_{1-x}As$, розділених проміжними шарами GaAs (001) товщиною 60 МШ. Номінальна концентрація індію в багатошаровій структурі $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ (001) варіювалась від $x = 0.3$ до $x = 0.6$. Швидкість росту GaAs та $In_xGa_{1-x}As$ складала 0.4 та 0.8 МШ/с відповідно. Ріст структур відбувався при постійному тиску парів As, рівному 10^{-5} Торр. Перехід від псевдоморфної двовимірної (2D) моди росту до утворення тривимірних (3D) наноострівців контролювався за дифракцією швидких електронів. Перехід 2D→3D для першого шару $In_xGa_{1-x}As$ реалізувався при досягненні товщини d = 4.0 МШ $In_xGa_{1-x}As$. Дослідження топології поверхні непокритих нанорозмірних об'єктів $In_xGa_{1-x}As$ (без верхнього захисного GaAs шару) проводились методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) в напівконтактному режимі (рис.1). З аналізу АСМ зображень визначено середній розмір та поверхневу густину InGaAs наноострівців досліджуваних гетероструктур. Виявилось, що середня висота та діаметр основи складали 5.0±0.5 нм та 50±10 нм, відповідно. Поверхнева густина нанооб'єктів становила ~10^{10} см$^{-2}$.

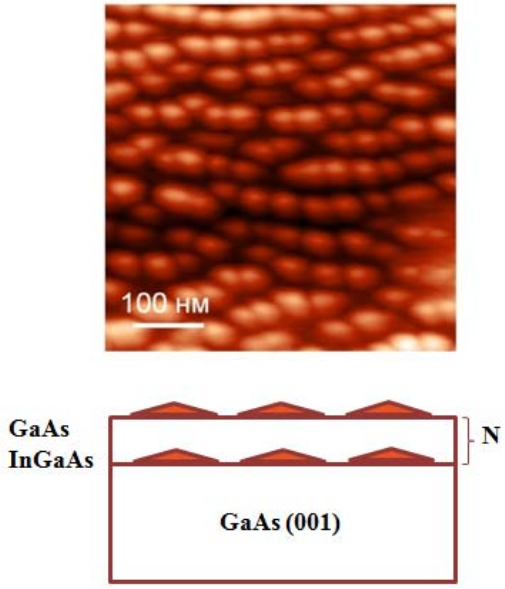

Рис. 1. 500x500 нм^2 АСМ зображення поверхні гетероструктури Sb195 з InGaAs КТ та схема багатошарової структури.

Вимірювання спектрів фотолюмінісценції (ФЛ) проводились за стандартною методикою на інфрачервоному спектрометрі в діапазоні енергій hv від 1.0 еВ до 1.4 еВ при збудженні лазером з довжиною хвилі 404 нм та густиною потужності 5 Вт/см^2. Спектральна ширина щілини у даному діапазоні вимірювань становила 17 меВ. Температура зразка складала варіювалась від 10 К до 290 К, як детектор використовувався охолоджуваний Ge фотоприймач.

Результати та їх обговорення

Гетероструктури InGaAs/GaAs відносять до I-го типу, в яких обмеження існує як для руху дірок у валентній зоні InGaAs, так і для електронів у зоні провідності InGaAs. В

залежності від розмірів $In_xGa_{1-x}As$ квантово-розмірних об'єктів, вмісту x індію та величин механічних напружень у них змінюється кількість та положення енергетичних рівнів. Оскільки висота нанооствівців набагато менша за їх поздовжні розміри, що складають кілька десятків нанометрів, то для опису електронного спектра нанооствівців $In_xGa_{1-x}As$ в GaAs оточенні достатньо було скористатись квантово-механічною моделлю одновимірної потенціальної ями скінченої глибини. Тобто, вплив обмеження руху носіїв заряду вздовж епітаксіальних шарів на електронний спектр нанооствівців $In_xGa_{1-x}As$ не враховувався.

Розрахунок електронних спектрів та енергій зона-зонних переходів в $In_xGa_{1-x}As$ нанооствівцях проведено за допомогою програми Nextnano. На рис.2 наведена ширина забороненої зони в залежності від вмісту In для двовимірної квантової ями $In_xGa_{1-x}As$ товщиною 3 нм та об'ємного напруженого твердого розчину InGaAs в оточенні GaAs. Виявилось, що зростання ширини забороненої зони InGaAs внаслідок квантування руху електронів та дірок є більшим для нанорозмірних об'єктів InGaAs із більшим вмістом In (більш глибокими потенціальними ямами).

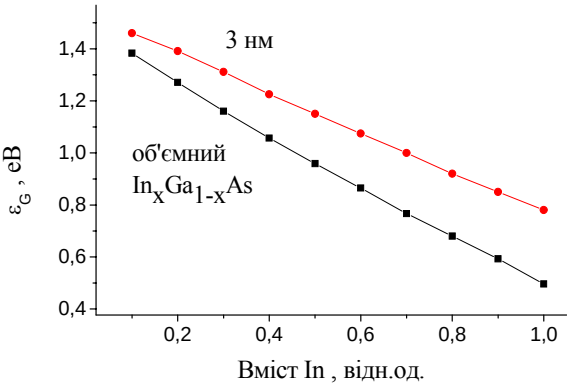

Рис. 2. Ширина забороненої зони в залежності від вмісту In для двовимірної квантової ями $In_xGa_{1-x}As$ товщиною 3 нм та об'ємного напруженого твердого розчину $In_xGa_{1-x}As$ в GaAs оточенні.

Енергетична зонна діаграма наногетероструктури InGaAs/GaAs з позначеним стрілкою дозволеним в них міжзонним переходом за участю основних станів наведено на рис.4,б. В квантово-розмірних гетероструктурах основний внесок у поглинання світла та фотолюмінесценцію дають міжзонні переходи між локалізованими станами зони провідності та валентної зони з однаковим квантовим числом n.

Розраховані енергетичні відстані між квантово-розмірними станами із $n = 1$ зони провідності та валентної зони $In_xGa_{1-x}As$ КЯ із різною товщиною і вмістом In наведено на рис. 3. Як випливає із розрахунків при розмірах $d > 20$ нм ефектами розмірного квантування на енергетичний спектр досліджуваних структур можна знехтувати, оскільки енергетична відстань між підзонами розмірного квантування виявляється $\sim kT$. Як випливає із наведених розрахунків, дисперсія висот ансамблю нанооствівців суттєво впливає на розкид енергій спостережуваних в гетеросистемі зона-зонних переходів.

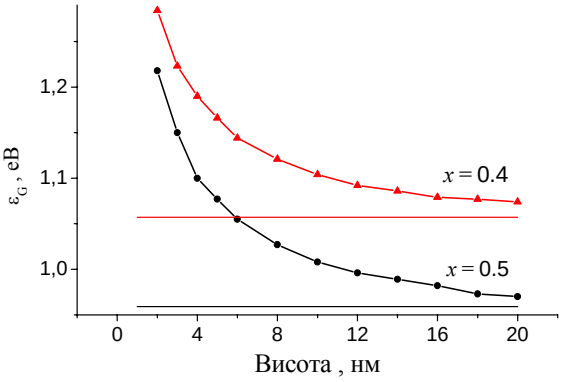

Рис. 3. Розраховані енергетичні відстані між квантово-розмірними станами із $n = 1$ зони провідності та валентної зони $In_xGa_{1-x}As$ КЯ із різною товщиною і вмістом In. Вертикальні лінії відповідають величині для відповідного об'ємного матеріалу.

На рис. 4 наведено спектральні залежності ФЛ гетероструктур InGaAs/GaAs з нанооствівцями $In_xGa_{1-x}As$ із різним вмістом In: x = 0.3 (зразок №1), x = 0.4 (зразок №2) та x = 0.5 (зразок №3), виміряні при температурі T = 80 К.

За невеликих інтенсивностей збудження (~ 100 мВт/см^2 основний внесок у смугу ФЛ давали переходи за участю основних станів нанооствівців $In_xGa_{1-x}As$ (рис.4,а). Як відомо, для спостереження переходів за участю збуджених станів з $n > 1$ інтенсивність збудження має перевищувати 50 Вт/см^2 [8]. Форма спостережуваних смуг ФЛ гетероструктур із різним вмістом In в нанооствівцях обумовлена дисперсією розмірів InGaAs нанооствівців. Виявилось, що в гетероструктурах із меншим середнім розміром нанооствівців та більшим вмістом In спостерігалась більш широка смуга ФЛ, зумовлена розкидом енергій

випромінювального переходу між основними квантово-розмірними станами зони провідності та валентної зони $E_{e1} \rightarrow E_{hh1}$. Це добре узгоджується із результатами розрахунків, наведених на рис. 2 та рис. 3.

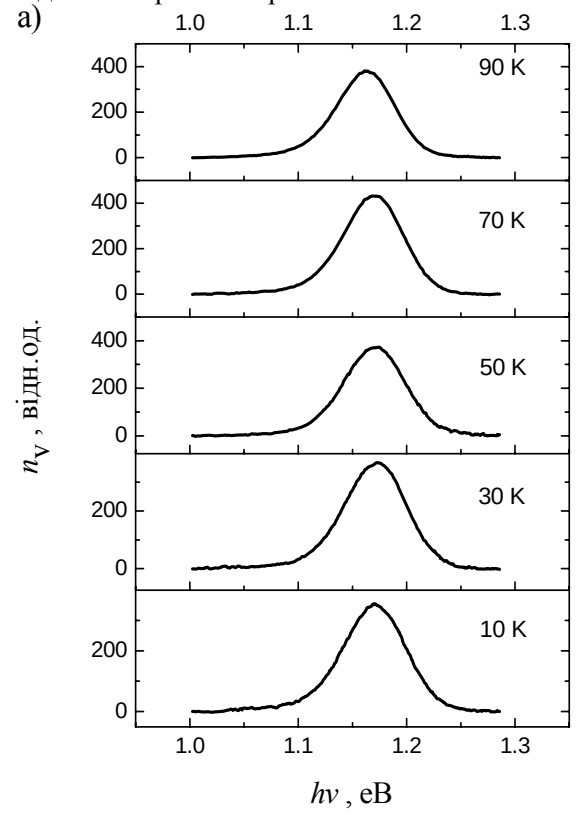

Рис. 4. а) Спектральні залежності ФЛ гетероструктур InGaAs/GaAs з нановстрівцями $In_xGa_{1-x}As$ при різних температурах. б) Енергетична діаграма гетероструктри InGaAs/GaAs з різними розмірами нановстрівців InGaAs.

Іншими причинами уширення смуги ФЛ є флуктуації компонентного складу всередині $In_xGa_{1-x}As$ нановстрівців, які можуть бути мінімізовані вибором оптимальних умов епітаксіального росту та просторовий розподіл механічних напружень.

Форма спектра ФЛ досліджуваних наногетероструктур InGaAs/GaAs описується кривою Гауса наступного вигляду:

$$f(h\nu) = A \cdot \exp\left(-\frac{4\ln 2(h\nu - h\nu_{max})^2}{\Delta_{1/2}^2}\right), \qquad (1)$$

де A – константа, $h\nu_{max}$ – енергетичне положення максимума спектра ФЛ, $\Delta_{1/2}$ – ширина смуги ФЛ на половині висоти.

Як показано вище, нерівноважні електрон-діркові пари, які виникають в GaAs під дією лазерного збудження, термалізуються і ефективно захоплюються основними квантово-розмірними станами нановстрівців InGaAs, після чого відбувається їх випромінювальна рекомбінація. Важливим питанням є механізм перерозподілу фотогенерованих носіїв заряду в ансамблі нановстрівців InGaAs із варіаціями компонентного вмісту, розмірів та величин механічних напружень. В зв'язку з цим, актуальним є з'ясування впливу дисперсії значень енергій переходу між квантово-розмірними станами зони провідності та валентної зони в ансамблі нановстрівців InGaAs на температурні залежності ФЛ наногетероструктур InGaAs/GaAs.

Спостережувана температурна залежність ширини смуги ФЛ ($\Delta_{1/2}$) виявилась немонотонною (рис. 5), що може бути наслідком розкиду ширини забороненої зони в ансамблі нановстрівців InGaAs. При зниженні температури від 170 К до 110 К спостерігалось звуження смуги. Проте, в діапазоні температур від 10 до 120 К мало місце, навпаки, збільшення ширини смуги при охолодженні. Подібне зростання ширини смуги спостерігалось при вимірюванні ФЛ в ансамблі нановстрівців із суттєвою дисперсією розмірів [9].

Одним із пояснень вищезгаданої особливості є існування обміну носіями заряду між нановстрівцями з різною шириною забороненої зони, ефективність якого залежить від температури. Після термалізації нерівноважні електрони та дірки за час ~ 1 нс [10] заповнюють випадковим чином основні стани всіх наявних нановстрівців. Як наслідок, за відсутності обміну носіями між нановстрівцями, при низьких температурах, внесок у смугу ФЛ дадуть нановстрівці всіх типів – ширина смуги в такому випадку буде максимальною. При збільшенні температури зростає ймовірність обміну носіями заряду між сусідніми нановстрівцями. При цьому, існує тенденція переважного заповнення квантово-розмірних станів з меншою енергією,

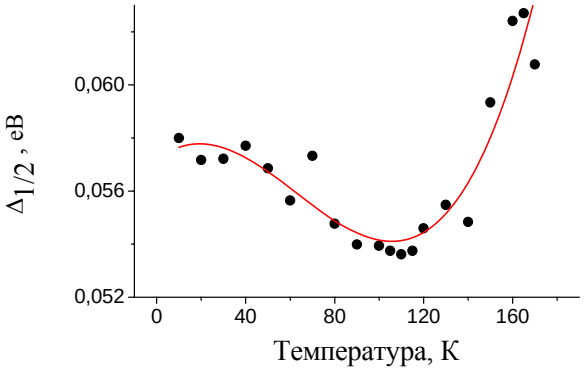

Рис. 5. Залежність ширини смуги ФЛ від температури.

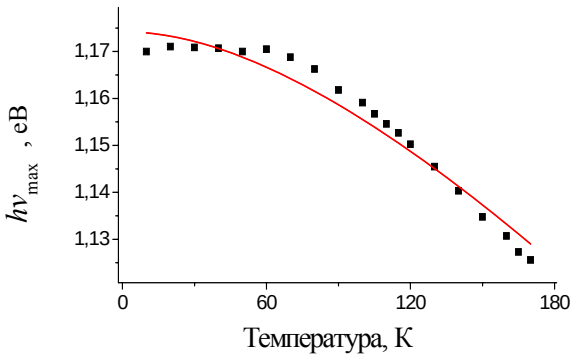

Рис. 6. Залежність положення максимуму смуги ФЛ від температури (точки) та результат апроксимації формулою Варшні.

що буде сприяти внеску в ФЛ від наноострівців більшого розміру і, відповідно, звуженню смуги ФЛ при збільшенні температури від 10 К до 110 К.

Існування мінімуму на температурній залежності $\Delta_{1/2}(T)$ поблизу 110 К вказує на існування додаткового механізму, який відповідає за збільшення ширини смуги при нагріванні. Його вплив особливо помітний в температурному діапазоні 110-170 К, коли має місце ефективна теплова емісія електронів та дірок з квантово-розмірних станів наноострівців. Зростання $\Delta_{1/2}(T)$ в цьому діапазоні зумовлено існуванням додаткових каналів рекомбінації за участю станів інтерфейсу, який обмежує ефективність перерозподілу нерівноважних носіїв в ансамблі наноострівців перед їх рекомбінацією. В результаті, при високих температурах носії рекомбінують безвипромінювально, а ймовірність їх повторного захвату є малою. Слід відзначити, що в температурному діапазоні 110-170 К спостерігалось суттєве зниження інтегральної ФЛ.

Іншою особливістю люмінесцентних властивостей, яка пов'язана з випромінюванням ансамблю наноострівців з різною шириною забороненої зони, є нелінійна залежність положення максимуму смуги ФЛ від температури, відмінна від поведінки об'ємного InGaAs (рис. 6). Так, при зменшенні температури від 170К до 80 К спостерігається зміщення максимуму смуги ФЛ ~ 0.48 меВ/К у короткохвильову область спектра. При температурах, нижчих за 80 К, максимум зміщувався менш швидко, а при $T < 70$ К його положення практично не залежало від температури.

Як відомо, температурна залежність ширини забороненої зони переважної більшості напівпровідників описується формулою Варшні:

$$\varepsilon_g(T) = \varepsilon_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T+\beta}, \qquad (2)$$

де α та β - емпірично підібрані коефіцієнти, які називають параметрами Варшні. На рис. 6 наведений результат апроксимації експериментальних даних залежністю (2) із параметрами $\varepsilon_g(0) = 1.174 \pm 0.001$ еВ, $\alpha = 6.7 \cdot 10^{-4} \pm 0.5 \cdot 10^{-4}$ еВ/К та $\beta = 260 \pm 10$ К. Суттєві відхилення спостерігаються в області низьких температур, де ширина смуги зростає при охолодженні, а обмін носіями між наноострівцями різного розміру практично відсутній.

Висновки

Показано, що форма спектрів фотолюмінесенції та низькоенергетичного краю спектрів фотопровідності наногетероструктур $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ визначається гауссовим розподілом енергій міжзонних переходів за участю квантово-розмірних станів, що зумовлений дисперсією розмірів, неоднорідностями компонентного складу та деформацій в ансамблі наноострівців $In_xGa_{1-x}As$.

Немонотонна залежність ширини спектрів фотолюмінесценції вказує на існування температурно-залежного перерозподілу нерівноважних носіїв заряду між наноострівцями з різною енергією основного стану.

Список використаних джерел

1. *Xie Qianghua*. Vertically Self-Organized InAs Quantum Box Islands on GaAs(100) / Qianghua Xie, A. Madhukar, Ping Chen, N.P. Kobayashi // Phys. Rev. Lett. – 1995. – Vol. 75. – № 13. – P. 2542-2545.

2. *Wolpert C*. Transient absorption spectroscopy of a single lateral InGaAs quantum dot molecule / C. Wolpert, L. Wang, A. Rastelli [et al.] // Phys. Stat. Sol. (b). –2012. – Vol. 249. – № 4. – P. 731-736.

3. *Moldavskaya L.D*. Infrared lateral photoconductivity of InGaAs quantum dot heterostructures grown by MOCVD / L.D. Moldavskaya, V.I. Shashkin, M.N. Drozdov [et al.] // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. –2003. – Vol. 17. – P. 634-635.

4. *Nedzinskas R*. Photoreflectance and photoluminescence studies of epitaxial InGaAs quantum rods grown with As_2 and As_4 sources / R. Nedzinskas, B. Čechavičius, V. Karpus [et al.] // J. Appl. Phys. –2011. – Vol. 109. – № 12. – P. 123526-123531.

5. *Bimberg D*. Quantum dot heterostructures / D. Bimberg, M. Grundmann, N. Ledentsov. – New York: Wiley, 1999.-325 p.

6. *Heitz R*. Observation of Reentrant 2D to 3D Morphology Transition in Highly Strained Epitaxy: InAs on GaAs / R. Heitz, T.R. Ramachandran, A. Kalburge [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 78. – № 21. – P. 4071-4074.

7. *Kondratenko S.V*. Photoconductivity peculiarities in InGaAs quantum wire heterostructures: anisotropy and high photoresponsivity at room temperature / S.V. Kondratenko, O.V. Vakulenko, Vas.P. Kunets, Yu.I. Mazur [et al.] // Semicond. Sci. Technol. – 2012. – Vol. 27. – № 10. – P. 105024.

8. *Mazur Yu.I*. Cooperative Effects in the Photoluminescence of (In,Ga)As/GaAs Quantum Dot Chain Structures / Yu.I. Mazur, V.G. Dorogan, E. Marega // Nanoscale Research Letters. – 2010. – Vol. 5. – P. 991-1001.

9. *Polimeni A*. Temperature dependence of the optical properties of $InAs/Al_yGa_{1-y}As$ self-organized quantum dots / A. Polimeni, A. Patanè, M. Henini [et al.] // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59. – № 7. – P. 5064-5068.

10. *Dorogan V.G*. Hybridized quantum dot-wetting layer states in photoluminescence of In(Ga)As/GaAs dot chain samples / V.G. Dorogan1, Yu.I. Mazur, E.Jr. Marega [et al.] // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105. – № 12. – P. 124304-124307.

References

1. XIE, Q., MADHUKAR, A., CHEN, P., KOBAYASHI N.Vertically Self-Organized InAs Quantum Box Islands on GaAs(100) *Phys. Rev. Lett*. (1995) 75(13). p. 2542-2545.

2. WOLPERT, C., WANG, L., RASTELLI, A. [et al.] Transient absorption spectroscopy of a single lateral InGaAs quantum dot molecule *Phys. Stat. Sol.(b)*. (2012) 249(4) p. 731-736.

3. MOLDAVSKAYA, L.D., SHASHKIN, V.I., DROZDOV, M.N. [et al.] Infrared lateral photoconductivity of InGaAs quantum dot heterostructures grown by MOCVD *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. (2003) 17(3) p. 634-635.

4. NEDZINSKAS, R., ČECHAVIČIUS, B., KARPUS, V. [et al.] Photoreflectance and photoluminescence studies of epitaxial InGaAs quantum rods grown with As_2 and As_4 sources *J.Appl. Phys*. (2011) 109(12) p. 123526-123531.

5. BIMBERG, D. GRUNDMANN, M., LEDENTSOV, N. (1999) *Quantum dot heterostructures.* New York: Wiley.

6. HEITZ, R., RAMACHANDRAN, T.R., KALBURGE, A. [et al.] Observation of Reentrant 2D to 3D Morphology Transition in Highly Strained Epitaxy: InAs on GaAs *Phys. Rev. Lett*. (1997) 78(21) p.4071-4074.

7. KONDRATENKO, S.V., VAKULENKO, O.V., KUNETS, Vas.P., MAZUR, Yu.I. [et al.] Photoconductivity peculiarities in InGaAs quantum wire heterostructures: anisotropy and high photoresponsivity at room temperature *Semicond. Sci. Technol*. (2012) 27(10) p.105024.

8. MAZUR, Yu.I., DOROGAN, V.G., MAREGA, E. Cooperative Effects in the Photoluminescence of (In,Ga)As/GaAs Quantum Dot Chain Structures *Nanoscale Research Letters*. (2010) 5 p.991-1001.

9. POLIMENI, A., PATANÈ, A., HENINI, M. [et al.] Temperature dependence of the optical properties of $InAs/Al_yGa_{1-y}As$ self-organized quantum dots *Phys. Rev. B*. (1999) 59(7) p.5064-5068.

10. DOROGAN, V.G., MAZUR, Yu.I., MAREGA, E.Jr. [et al.] Hybridized quantum dot-wetting layer states in photoluminescence of In(Ga)As/GaAs dot chain samples *J. Appl. Phys.* (2009) 105(12) p.124304-124307.

Надійшла до редколегії 04.09.14