

Проявление приповерхностных локализованных состояний экситонов в спектрах отражения кристаллов $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с малым содержанием Se

© Н.Р. Григорьева, Б.А. Казеннов, Б.В. Новиков, А.В. Селькин*, О.К. Анбушинова, Р.А. Бисенгалиев**

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

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

** Калмыцкий государственный университет,
358000 Элиста, Россия

E-mail: grigor@snoopy.phys.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 1 февраля 1999 г.)

Исследован эффект локализации экситонов неоднородностью состава твердого раствора вблизи поверхности кристаллов, обуславливающий появление в оптических экситонных спектрах новых необычных особенностей. Указанные особенности, обнаруженные в экситонных спектрах отражения $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с малым содержанием Se ($x \sim 0.01$), изучались в диапазоне температур 4.2–200 К. Найдены модели локализующих экситонных потенциалов, с помощью которых удалось наиболее адекватно описать экспериментальные спектры отражения. В ходе анализа были применены нелинейные модельные потенциалы, учитывающие диффузионный механизм возникновения структурной неоднородности и состояние реальной поверхности кристалла. Выявлена высокая чувствительность формы дополнительной структуры в спектрах отражения к типу и параметрам приповерхностной потенциальной ямы.

Твердые растворы на базе соединений A_2B_6 — достаточно хорошо изученные материалы, нашедшие широкое применение в микроэлектронике и лазерной технике. Кристалл $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ является одним из наиболее исследованных соединений этой группы. Он активно изучается уже более 30 лет, в том числе методами экситонной спектроскопии [1–5]. Сульфид и селенид кадмия образуют неограниченный и непрерывный твердый раствор замещения. Оптические свойства этого соединения детально рассматривались в широком интервале составов. Постепенное изменение ширины запрещенной зоны E_g кристалла $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ при изменении параметра состава x ($E_g = 2.58$ eV для чистого CdS и $E_g = 1.85$ eV для чистого CdSe при температуре жидкого гелия) достаточно точно могло быть описано в модели виртуального кристалла. Эта простейшая теоретическая модель, хотя и не учитывала неупорядоченность кристаллической структуры, но вместе с тем позволяла адекватно описать ряд свойств твердых растворов [6].

Работы [1–4, 7–8] показали, что процессы локализации экситонов, характерные для твердых растворов, вносят существенный вклад в оптические свойства этих соединений даже при том условии, что отдельный атом замещающий примеси не создает связанного состояния. В этом случае локализация экситонов происходит в ямах потенциального рельефа, формируемого случайными флуктуациями состава твердого раствора. Локализованные состояния образуют непрерывный хвост плотности состояний соответствующей экситонной зоны и не отделены от свободных энергетической щелью. Соответствующая этой ситуации континуальная модель [9] адекватно описывает энергетический спектр кристалла при концентрациях Se более 2–3%.

Вместе с тем остаются слабо изученными свойства указанных твердых растворов в области малых концентраций Se с одной стороны и S с другой. В оптических спектрах таких кристаллов нередко обнаруживаются новые особенности, связанные с неоднородным распределением параметра состава x по глубине образца. Так, при изучении отражения света от полупроводников, в приповерхностной области которых находится твердый раствор $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с малой концентрацией одной из анионных компонент, наблюдались спектры экситонного отражения света, обладающие яркими аномалиями [10,11]. По-видимому, впервые на такого рода "аномальные" оптические спектры было обращено внимание в работе [12]. Следует отметить, что наблюдение "аномальных" спектров носило случайный характер, а интерпретация экспериментальных данных проводилась на основе довольно грубых моделей.

В данной работе проведено систематическое исследование спектров отражения света твердых растворов $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ при концентрации Se 0.1–3%. В группе исследованных кристаллов наряду с образцами, обладающими классическими контурами экситонного отражения света (КЭОС), были обнаружены образцы, обладающие "аномальными" спектрами отражения. Анализ таких спектров показал, что наблюдаемые особенности КЭОС в этом случае хорошо описываются количественно в рамках модели локализующего приповерхностного экситонного потенциала (ПЭП) в виде потенциальной ямы (ПЯ) с плавным экспоненциальным хвостом, простирающимся в глубь образца, и дном, расположенным на некотором расстоянии от поверхности. Такая форма ПЭП связывается с монотонным уменьшением содержания S по направлению к поверхности "аномальных" образцов и соответствует другим, реально существующим особенностям строения приповерхностной области.

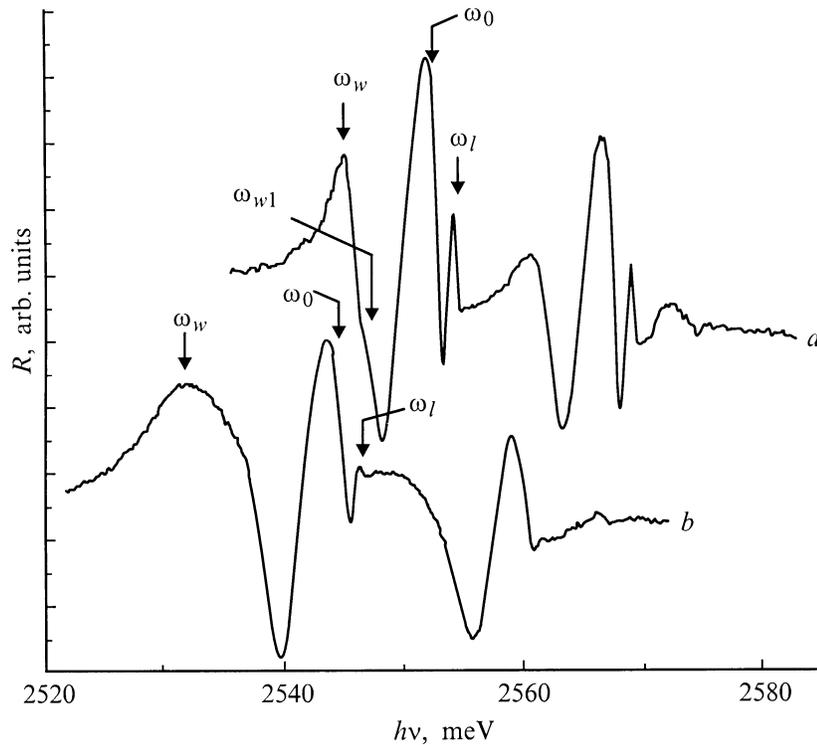


Рис. 1. КЭОС образцов *a* — K1, *b* — K2 ($T = 4.2$ K). Стрелки с обозначениями ω_l , ω_0 , ω_w , ω_{w1} относятся к области $A_{n=1}$ экситонного резонанса.

1. Методика эксперимента

Формирование локализуемого экситон приповерхностного потенциала может происходить как вследствие специфических условий роста кристалла, так и в результате поверхностно-чувствительных внешних воздействий [10–12]. В обоих случаях наблюдается аномальный КЭОС. В работе исследовались спектры отражения кристаллов $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ двух групп, выращенных из газовой фазы. Технология выращивания кристаллов первой группы [11] позволяла получать образцы, у которых основной объем состоял из чистого CdS, а вблизи поверхности находился слой твердого раствора $\text{CdS}_{1-x}\text{S}_x$ (серия образцов, далее обозначаемая K1). Концентрация Se в приповерхностном слое образцов K1 не превышала 1% и уменьшалась в глубь кристалла. Отличительной чертой технологии выращивания образцов второй группы было присутствие в паровой фазе молекулярных CdS и CdSe при резко различающихся парциальных давлениях их паров в зоне роста, что создавало условия для возникновения гетерогенной структуры. Для полученных таким образом твердых растворов было характерно уменьшение к поверхности содержания S в приповерхностном слое (серия образцов, далее обозначаемая K2).

Образцы представляли собой монокристаллические пластинки с гексагональной осью C параллельной плоскости поверхности. Регистрация КЭОС велась в p -компоненте поляризации $E \perp C$ в спектральном интервале A- и B-экситонных состояний. Диапазон темпе-

ратур изменялся в пределах от 4.2 до 200 K. Спектры отражения кристаллов регистрировались на автоматизированной установке, собранной на базе монохроматора ДФС-24.

2. Результаты и их обсуждение

Кристаллы с малым содержанием Se по виду КЭОС подразделяются на две группы. Форма КЭОС большинства образцов является классической, и такие КЭОС могут быть построены в рамках простейших моделей отражения света. Сдвиг экситонных резонансов в спектрах этих кристаллов в сторону низких энергий соответствует уменьшению ширины запрещенной зоны с ростом содержания Se, уширение линий связано с наличием случайных флуктуаций состава, приводящих к росту коэффициента затухания Γ . Однако у некоторых образцов наблюдаются значительные трансформации КЭОС. Форма аномальных КЭОС резко отличается от классической.

Возникновение аномальных особенностей в спектрах отражения вслед за авторами [10] объясняют локализацией экситонов в приповерхностной области полупроводниковых кристаллов. Яркие аномалии КЭОС [10] наблюдались в твердом растворе $\text{CeSe}_{1-x}\text{S}_x$ при малом содержании S, а появление этих аномалий связывалось со структурной неоднородностью, возникающей благодаря приповерхностному изменению состава (изменению параметра x по нормали к поверхности). С образованием

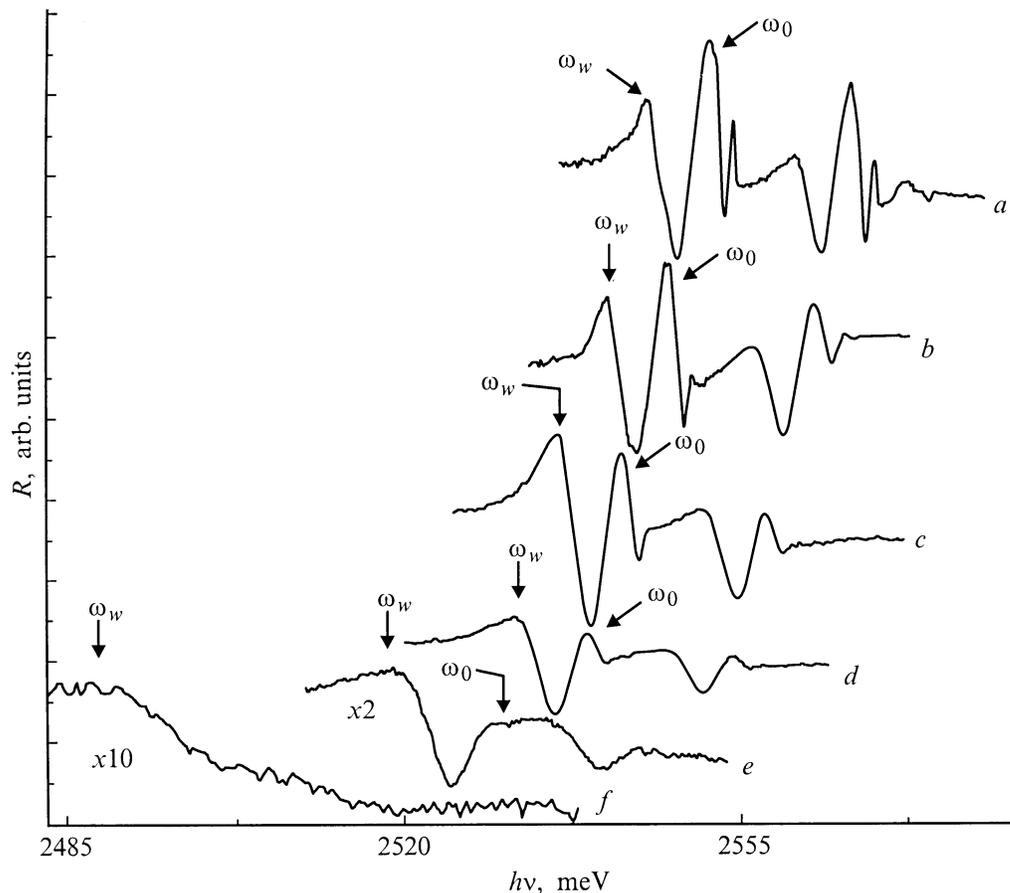


Рис. 2. Изменение КЭОС образца K1 с температурой T , К: a — 4.2; b — 40; c — 80; d — 100; e — 140; f — 200. Стрелки с обозначениями ω_0 , ω_w относятся к области $A_{n=1}$ экситонного резонанса.

локализирующего экситон приповерхностного потенциала можно связать и полученные нами спектры отражения смешанных кристаллов $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ с малым содержанием Se (менее 1%), представленные на рис. 1. Спектр, приведенный на рис. 1, a , записан от того же образца (K1), КЭОС которого обсуждался в работе [11]. Этот спектр представлен в более широком интервале частот и сопоставляется со спектром, приведенным на рис. 1, b , который получен на новом образце (K2), выращенном в нашей лаборатории.

Как видно из рис. 1, оба КЭОС как для кристаллов K1, так и для кристаллов K2 имеют аномальный вид и качественно подобны. Вместо обычного спектра отражения в области экситонного резонанса имеются три максимума и столько же минимумов. Оба КЭОС сильно растянуты по шкале частот. Так, спектральное расстояние между крайними максимумами отражения для области $A_{n=1}$ экситона составляет примерно 9 meV у КЭОС кристалла K1 и 14 meV у КЭОС кристалла K2. КЭОС образцов обеих групп имеют узкий пик — «спайк» (spike) — в области частоты ω_l продольного экситона $A_{n=1}$, основной максимум в области резонансной частоты ω_0 , а также дополнительную структуру (ДС) с максимумом в ω_w . ДС непосредственно примыкает со стороны низких частот к области резонансной частоты ω_0 поперечного экситона

$A_{n=1}$. Структура, расположенная в коротковолновой части спектра ($\omega > \omega_l$), обусловлена вкладом экситонного резонанса B и в основных чертах повторяет особенности области резонанса A ($\omega < \omega_l$).

Основное отличие КЭОС образцов K1 от КЭОС образцов K2 заключается в общем сдвиге спектров K1 в сторону высоких энергий. Кроме того, у КЭОС образца K1 большая интенсивность спайка, а также иное положение и форма особенностей ДС. ДС КЭОС кристалла K1 состоит из глубокого минимума, а также из особенности (ω_{w1}) в виде ступеньки, прилегающей к нему со стороны низких частот и следующего за ней максимума. ДС КЭОС кристалла K2 также складывается из глубокого минимума и из нескольких плохо разрешенных особенностей со стороны низких частот, в целом составляющих широкий максимум, причем спектральное расстояние от ω_0 до этого максимума больше расстояния от ω_0 до максимума ДС в КЭОС кристалла K1.

Как указано в [11], локализирующий ПЭП формируется за счет различия ширины запрещенной зоны в объеме образца и вблизи поверхности. Проведенные расчеты КЭОС с использованием ПЭП, состоящего из прямоугольной ПЯ и затянутого в глубь кристалла линейного «хвоста», показали, что ДС в КЭОС образца K1 возникает благодаря наличию в ПЭП ПЯ. Принимая

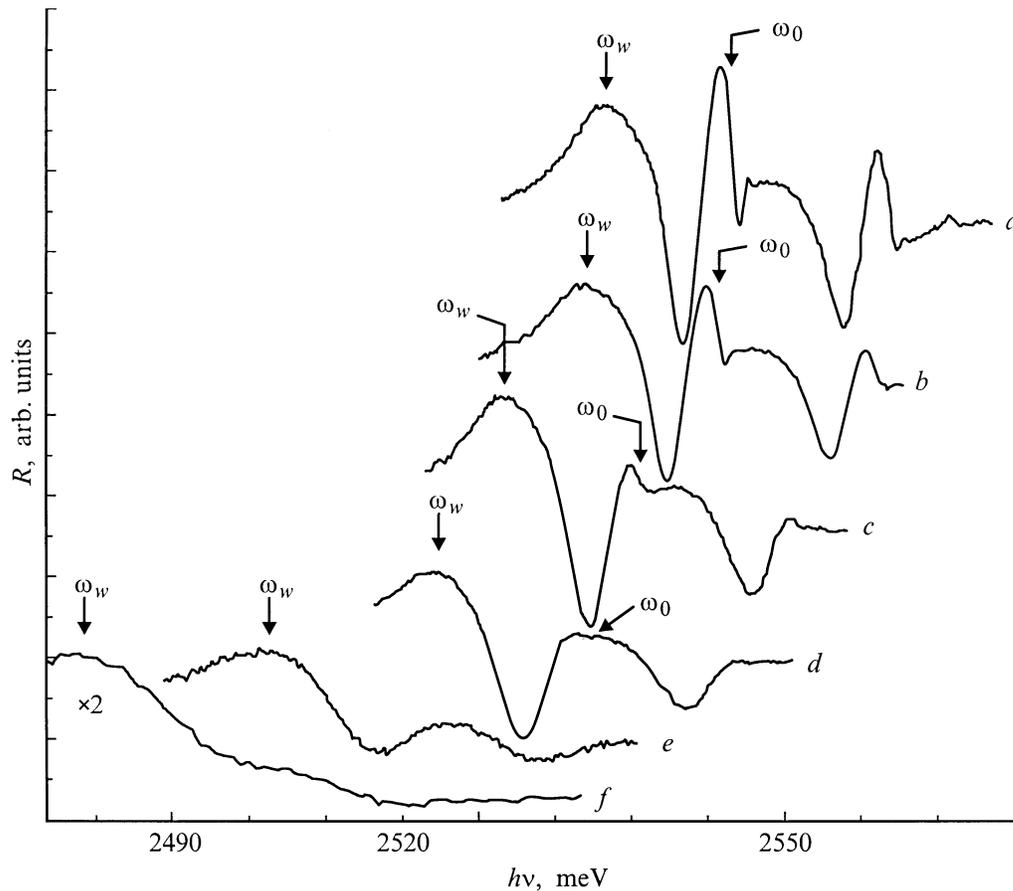


Рис. 3. Изменение КЭОС образца K2 с температурой T , К: a — 4.2; b — 30; c — 80; d — 100; e — 140; f — 180. Стрелки с обозначениями ω_0 , ω_w относятся к области $A_{n=1}$ экситонного резонанса.

во внимание схожесть аномалий образцов K1 и K2, мы предположили, что ДС в КЭОС образца K2 также обусловлена наличием ПЯ в приповерхностной области кристалла.

На рис. 2 и 3 приведены спектры отражения образцов K1 и K2 при различных температурах. Видно, что с увеличением температуры наблюдается общий сдвиг КЭОС в сторону низких энергий, а также постепенное уменьшение амплитуды особенностей и их исчезновение. В первую очередь с повышением температуры в КЭОС обоих образцов исчезает спайк: при температуре 30 К для образца K2 и при температуре свыше 40 К для образца K1. Участок КЭОС, формируемый свободным экситоном и образующий при $T = 4.2$ К основной максимум, сохраняется до $T = 100$ К для образца K2 и до 140 К для образца K1.

ДС наблюдается в КЭОС обоих образцов при более высоких температурах по сравнению со структурой, обусловленной свободным экситоном. Кроме того, амплитуда ДС уменьшается значительно медленнее, чем амплитуда основного максимума. В результате ДС с повышением температуры оказывается наиболее интенсивной особенностью КЭОС.

Следует отметить, что основные изменения КЭОС образца K1 (рис. 2) происходят при более высоких

температурах, чем у образца K2. Так, при $T = 80$ К КЭОС образца K1 обладает всеми теми же особенностями, что и при $T = 4.2$ К, за исключением спайка на частоте ω_l . Что касается образца K2, то в его КЭОС при $T = 80$ К не только исчезает спайк на частоте ω_l , но и минимум со стороны высоких энергий от ω_0 , а также более существенно меняется соотношение интенсивностей между особенностями КЭОС.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при температурах выше 80 К интенсивность ДС в КЭОС образца K1 быстро уменьшается, а ее полуширина значительно увеличивается. Вместе с тем интенсивность и полуширина ДС в КЭОС образца K2 изменяются более плавно в исследованном нами интервале температур, чем у образца K1. Экситонная структура наблюдается у образца K2 до $T = 180$ К, а у образца K1 до $T = 200$ К.

Как видно, характер изменений в КЭОС образцов K1 и K2 с ростом температуры одинаков, что позволяет говорить об одинаковых механизмах, ответственных за возникновение аномалий КЭОС рассматриваемых образцов и связанных с локализацией экситона в ПЯ как целого. Этот вывод подтверждается также тем фактом, что полученные нами спектры люминесценции обоих типов аномальных кристаллов испытывают с ростом температуры одинаковые стадии изменения, коррелирующие

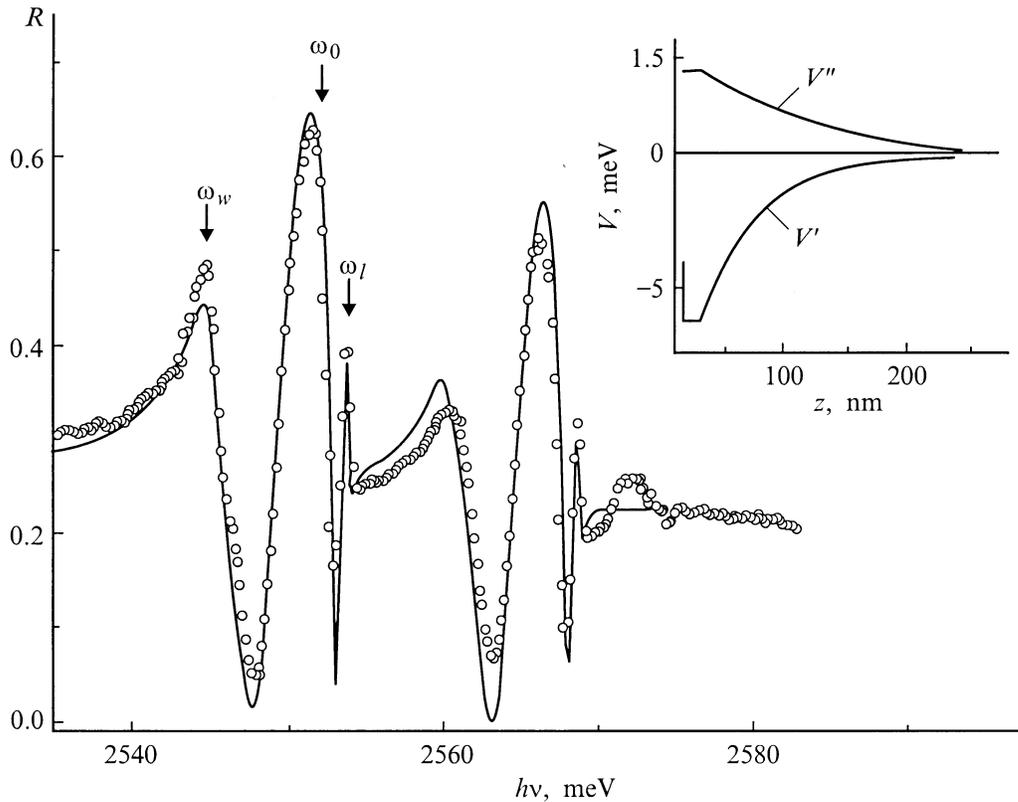


Рис. 4. Сопоставление экспериментального КЭОС образца К1 с расчетным. Стрелки с обозначениями ω_l , ω_0 , ω_w относятся к области $A_{n=1}$ экситонного резонанса. На вставке изображены координатные зависимости вещественной $V'(z)$ и мнимой $V''(z)$ частей приповерхностного экситонного потенциала $V(z)$; $z = 0$ — внешняя граница кристалла.

с изменениями КЭОС. Более подробно корреляции в спектрах отражения и люминесценции будут обсуждаться в следующей статье.

Чтобы установить конкретный вид экситонного потенциала и определить спектральное положение экситонных резонансов в исследуемых образцах, было выполнено численное моделирование спектров отражения при широком варьировании параметров разных модельных потенциалов. Моделирование велось в рамках метода, описанного в работе [13], который основан на многослойной аппроксимации области изменения ПЭП (см. также [10,14]). Расчеты проводились в области $A_{n=1}$ и $B_{n=1}$ -экситонов. Пространственная дисперсия (ПД) учитывалась только для $A_{n=1}$ — экситонного состояния, поскольку моделирование ПЭП производилось на основе анализа КЭОС в области А-резонанса, где вклад эффектов ПД от В-резонанса мал. Во всех случаях учитывался приповерхностный безэкситонный (мертвый) слой собственной природы толщиной 7 нм.

При построении модельного ПЭП было сделано предположение, что концентрация атомов Se плавно убывает в глубь кристалла за счет их диффузии в процессе роста кристаллов, обращаясь в ноль для образцов К1 и достигая некоторого предельного значения для образцов К2. С учетом этого предположения в основу модельных потенциалов был положен непрерывный экспонен-

циально спадающий к поверхности ПЭП, отражающий изменение ширины запрещенной зоны в соответствии с распределением атомов Se в приповерхностной области образцов.

Теоретический КЭОС, детально воспроизводящий особенности экспериментального КЭОС образца К1, приведен на рис. 4. Модель ПЭП, использованная для расчетов, включала в себя область экспоненциально спадающего потенциала и область постоянного потенциала, прилегающего к поверхности. Потенциал представлял собой потенциальную яму глубиной 7.5 meV и шириной 16 nm с размытой гетерограницей CdS–CdS_{1-x}Se_x. Область перехода от твердого раствора к чистому CdS охватывала 230 nm. Модельная глубина ПЯ с большой точностью соответствует разности ширины запрещенной зоны чистого CdS и твердого раствора CdS_{0.99}Se_{0.01}, находящегося на поверхности образца К1. Потенциал $V(z)$ (см. вставку к рис. 4) строился с помощью аналитических выражений вида

$$V(z) = -V' \exp(-a'(z - z_0)) + iV'' \exp(-a''(z - z_0)), \quad 23 < z < 253 \text{ nm},$$

$$V(z) = -V' + iV'', \quad 7 < z < 23 \text{ nm}$$

с применением следующих параметров: $V' = 7.5 \text{ meV}$, $V'' = 1.3 \text{ meV}$, $a' = 0.019$, $a'' = 0.0056$, $z_0 = 23 \text{ nm}$.

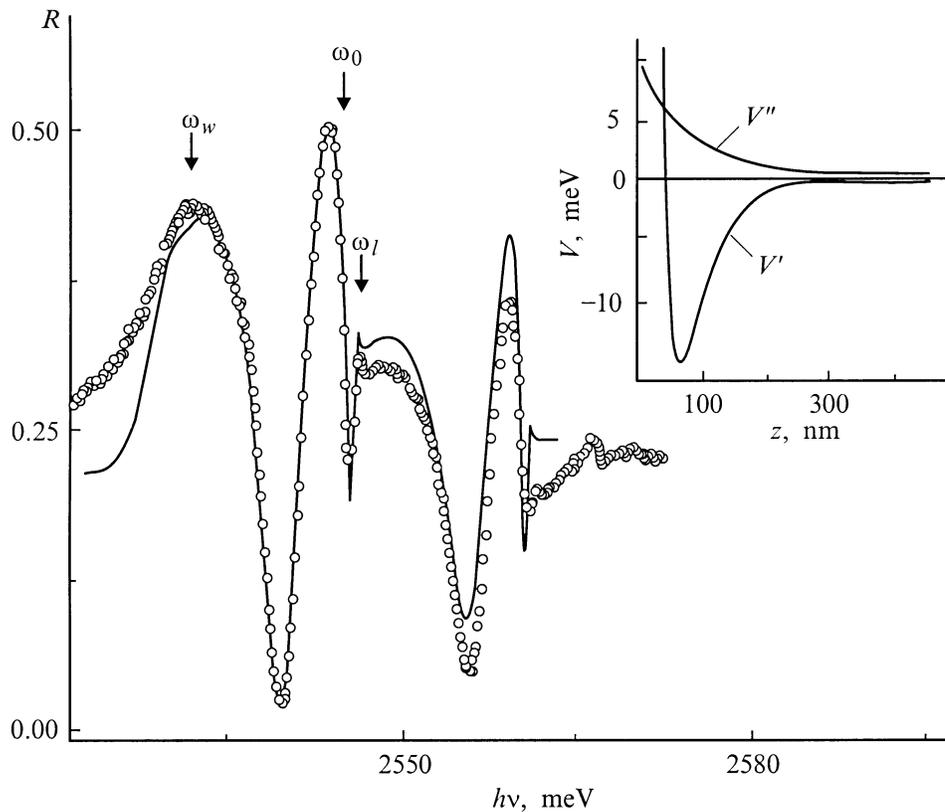


Рис. 5. Сопоставление экспериментального КЭОС образца К2 с расчетным. Стрелки с обозначениями ω_l , ω_0 , ω_w относятся к области $A_{n=1}$ экситонного резонанса. На вставке изображены координатные зависимости вещественной $V'(z)$ и мнимой $V''(z)$ частей приповерхностного экситонного потенциала $V(z)$; $z = 0$ — внешняя граница кристалла.

Область изменения потенциала составила 246 nm, число разбиений на элементарные слои составляло для области экспоненциально спадающего потенциала $N = 360$, а для области постоянного потенциала — $N = 7$. Были использованы следующие объемные параметры: $\omega_0^A = 2.5517$ eV, $\omega_0^B = 2.56765$ eV, $\hbar\Gamma^A = 0.18$ meV, $\hbar\Gamma^B = 0.185$ meV, $\omega_{LT}^A = 2$ meV, $\omega_{LT}^B = 1.58$ meV, $\epsilon_0 = 8.5$.

Для того чтобы получить КЭОС, обладающий характерными особенностями экспериментального спектра отражения образца К2 (рис. 5), была использована модель ПЭП, которая отражала не только изменение концентрации Se у поверхности образца, но и учитывала наличие встроенного заряда на его поверхности. Обычно на поверхности кристаллов CdS находится адсорбированный кислород, а его молекулы, будучи акцепторами, связывают на поверхности значительный отрицательный заряд, вследствие чего благодаря изгибу зон вверх происходит возрастание экситонного потенциала. Наличие сильного неоднородного электрического поля ведет к ионизации экситонов, что заставляет вводить быстро возрастающий к поверхности параметр затухания. Это обстоятельство побудило нас рассмотреть потенциал, область изменения которого состоит из возрастающей и убывающей подобластей.

Наиболее адекватно описать форму ДС образца К2 и соотношение интенсивностей всех особенностей КЭОС позволила модель, представляющая собой асимметричную ПЯ с минимумом на расстоянии 57.7 nm от поверхности кристалла и глубиной 15 meV, асимптотами которой являются возрастающая экспонента вблизи поверхности кристалла и убывающая экспонента в области, примыкающей к объему кристалла. Потенциал $V(z)$ (см. вставку к рис. 5) строился с использованием аналитического выражения вида

$$V_z = V_1' \exp(-a'(z - z_0)) + V_2' \exp(-b'(z - z_0)) + iV'' \exp(-a''(z - z_0))$$

и следующих параметров: $V_1' = 398$ meV, $V_2' = -87.4$ meV, $V'' = 8.9$ meV, $a' = 0.068$, $b' = 0.023$, $a'' = 0.013$, $z_0 = 7$ nm. Область изменения потенциала составила 420 nm, число разбиений на элементарные слои — $N = 480$. Были использованы следующие объемные параметры: $\omega_0^A = 2.5439$ eV, $\omega_0^B = 2.5571$ eV, $\hbar\Gamma^A = 0.2$ meV, $\hbar\Gamma^B = 0.215$ meV, $\omega_{LT}^A = 2$ meV, $\omega_{LT}^B = 1.58$ meV, $\epsilon_0 = 8.5$. Заметим, что расчеты спектров экситонного отражения света в модели ПЭП, который был описан суммой двух экспоненциальных функций (потенциал

Морзе), проводились в работах [15,16] в рамках чисто аналитического представления потенциала (без использования многослойной аппроксимации [10,13,14]).

Теоретический анализ температурной зависимости КЭОС показал, что наблюдавшееся нами постепенное исчезновение особенностей с ростом температуры можно смоделировать с помощью увеличения параметра затухания в объеме кристалла, а влияние этого параметра оказывается определяющим.

Таким образом, в твердых растворах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x < 0.01$) обнаружено проявление аномалий КЭОС, характерных для образцов с изменяющимся параметром состава x в приповерхностной области, что раньше наблюдалось только в твердых растворах с составом, близким к CdSe [10]. Изучены трансформации КЭОС в зависимости от температуры. Найдены модели ПЭП, с помощью которых наиболее адекватно описываются экспериментальные КЭОС двух типов образцов, выращенных в разных технологических условиях. При расчетах КЭОС были применены нелинейные модельные ПЭП, отражающие диффузионный механизм изменения состава твердого раствора вблизи поверхности "аномальных" образцов. В процессе моделирования удалось установить, что форма дополнительной структуры КЭОС "аномальных" кристаллов очень чувствительна к параметрам приповерхностной потенциальной ямы для экситонов, и это обстоятельство позволяет с большой точностью определить вид и параметры ПЭП. Рассмотренные в данной работе модели ПЭП позволяют описать экспериментально наблюдаемые КЭОС более точно, чем модель ПЭП в виде прямоугольной потенциальной ямы, предложенной в работе [11].

Авторы выражают благодарность А.Н. Резницкому за полезные дискуссии и замечания по теме статьи.

Работа выполнялась одним из авторов (САВ) в рамках проектов РФФИ (№ 96-02-16933 и 97-02-18138) и совместных исследований с автономным университетом г. Пуэбла, Мексика (Univ. Aut. de Puebla, Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores, 4 Sur 104, Centro C.P. 72000, PUEBLA, MEXICO).

Список литературы

- [1] S. Permogorov, A. Reznitsky, V. Travnikov, S. Verbin, G.O. Müller, M. Nikiforova. *J. Luminescence* **24/25**, 409 (1981).
- [2] S. Permogorov, A. Reznitsky, V. Travnikov, S. Verbin, G.O. Müller, P. Flögel, M. Nikiforova. *Phys. Stat. Sol. (b)* **105**, K57 (1981).
- [3] S. Permogorov, A. Reznitsky, S. Verbin, G.O. Müller, P. Flögel, M. Nikiforova. *Phys. Stat. Sol. (b)* **113**, 589 (1982).
- [4] E. Cohen, M.D. Sturge. *Phys. Rev.* **B25**, 3828 (1982).
- [5] Y.S. Park, D.C. Reynolds. *Phys. Rev.* **132**, 2450 (1963).
- [6] А.Н. Пихтин. *ФТП* **11**, 425 (1977).
- [7] С.А. Пермогоров, А.Н. Резницкий, С.Ю. Вербин. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **49**, 2019 (1985).
- [8] S. Permogorov, A. Reznitsky. *J. Luminescence*. **52**, 201 (1992).
- [9] А.А. Ключихин, С.А. Пермогоров, А.Н. Резницкий. *ФТТ* **39**, 1170 (1997).
- [10] В.А. Киселев, Б.В. Новиков, А.Е. Чередниченко. *Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников. Л.* (1987). 161 с.
- [11] А.С. Батырев, Н.В. Карасенко, Б.В. Новиков, А.В. Селькин, Л.Н. Тенишев. *Письма в ЖЭТФ* **62**, 397 (1995).
- [12] Н.А. Давыдова, Э.Н. Мясников, М.И. Страшников. *ФТТ* **15**, 3332 (1973).
- [13] А.В. Селькин. *Вестн. СПбГУ. Сер. 4, Геология* **2**, 87 (1996).
- [14] H.Azucena-Coyotecatl, G.H. Cocolotzi. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 79 (1998).
- [15] F. Perez-Rodriguez, P. Halevi. *Phys. Rev.* **B45**, 11 854 (1992).
- [16] F. Perez-Rodriguez, P. Halevi. *Phys. Rev.* **B53**, 10 086 (1995).