

## КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ И ДЕФОРМАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТЫ В СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ $\text{PbSe/Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$ , ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

Валейко М. В., Засавицкий И. И., Мацонашвили Б. Н.,  
Рухадзе З. А., Ширков А. В.

Исследована фотолюминесценция квантово-размерных структур  $\text{PbSe/PbEuSe}$  с шириной ям  $\text{PbSe}$  около 15 нм, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{CdTe}$  и  $\text{Si}$  с ориентациями (100), (110) и (111). В спектрах фотолюминесценции наблюдались квантово-размерный и деформационный сдвиги. Определены разности констант деформационных потенциалов  $D_a = (6.5 \pm 0.6)$  и  $D_u = -(3.7 \pm 0.3)$  эВ для  $\text{PbSe}$ . Наблюдалось вынужденное излучение из структур при температурах до 280 К. Измерена зависимость  $E_g(x, T)$  для тройных твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Se}$  ( $x \leq 0.04$ ), используемых для создания барьеров в структурах.

Для расширения возможностей гетероструктур на основе полупроводников  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  необходимы поиски новых твердых растворов с сильно изменяющейся шириной запрещенной зоны и согласующимися постоянными решетки. В частности, такая задача возникает при разработке гетеролазеров с высокой рабочей температурой для систем волоконно-оптической связи в области спектра 2—4 мкм. С этой точки зрения перспективными материалами являются халькогениды некоторых редко- и щелочноземельных металлов [1]. Эти материалы имеют кристаллическую решетку типа  $\text{NaCl}$  и близкие к полупроводникам  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  значения постоянных решетки, а ширина запрещенной зоны халькогенидов свинца резко возрастает при введении даже небольших количеств редко- или щелочноземельных элементов.

До сих пор изучалась фотолюминесценция (ФЛ) структур с квантовыми ямами и сверхрешеток на основе  $\text{PbTe/PbEuTe}$  [2],  $\text{PbTe/PbSnTe}$  [3, 4] и  $\text{PbS/EuS}$  [5]. Лазерная генерация при температуре вблизи комнатной наблюдалась на структурах  $\text{PbSe/PbSrSe}$  [6].

В настоящей работе методом молекулярно-лучевой эпитаксии выращены слои  $\text{PbEuSe}$  и  $\text{PbCaSe}$  и квантово-размерные структуры  $\text{PbSe/PbEuSe}$ . В спектрах ФЛ структур наблюдались квантово-размерный и деформационный эффекты, вынужденная генерация вынужденного излучения при температурах до 280 К. Для твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Se}$  ( $x \leq 0.04$ ) измерены зависимости  $E_g(x, T)$ .

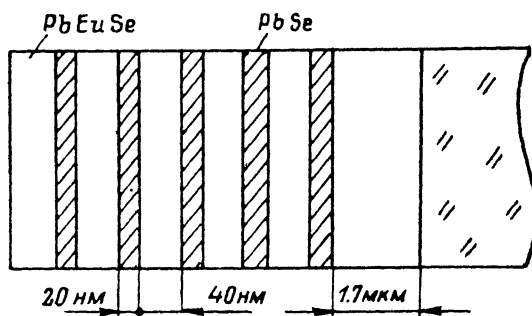
### Методика и техника эксперимента

Структуры с квантовыми ямами типа  $\text{PbSe/Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$  ( $x=0.025$ ) были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках  $\text{PbSe}$  [100],  $\text{Ba}_2$  (100) и (111),  $\text{CdTe}$  (100) и (110),  $\text{Si}$  (100). Подложки с ориентацией [100] подвергали глубокой полировке, а подложки с ориентациями [110] и [111] получали путем скальвания. Структуры состояли (рис. 1, а) из буферного слоя  $\text{PbEuSe}$  толщиной 1.7 мкм и пяти тонких слоев  $\text{PbSe}$ , разделенных слоями  $\text{PbEuSe}$ . Толщина слоев задавалась скоростью роста и составляла соответственно 20 и 40 нм. На рис. 1, б показано распределение  $\text{Eu}$  в структурах,

измеренное с помощью оже-спектрометра JAMP-10. Видно, что из-за диффузии Eu форма квантовых ям PbSe близка к треугольной со средней шириной 15 нм.

Для определения зависимостей  $E_g(x)$  были выращены отдельные слои  $Pb_{1-x}Eu_xSe$  и  $Pb_{1-x}Ca_xSe$  различного состава толщиной 1—3 мкм на подложках  $BaF_2$  (111). Измерены спектры ФЛ этих слоев при 4.2 и 77 К. Состав ( $x$ ) слоев определяли с помощью рентгеновского микроанализатора AN-10000. Слои  $n$ -типа легировались Bi, а  $p$ -типа — Ag. Согласно холловским измерениям, при 77 К концентрация и подвижность носителей заряда в слоях  $n$ - и  $p$ -типа составляют  $\sim 10^{17}$ — $10^{18}$  см $^{-3}$  и  $(1\div 30)\cdot 10^3$  см $^2$ /В·с.

а



б

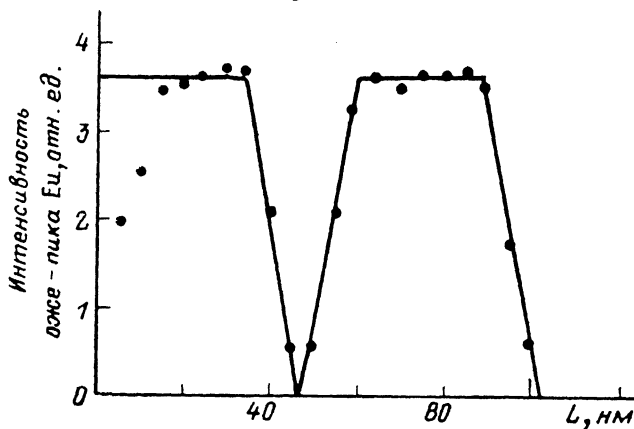


Рис. 1. Схема структуры PbSe/PbEuSe (а), зависимость амплитуды оже-сигнала Eu от глубины ионного травления (б).

Измерения ФЛ проводились в криостате с регулируемой температурой в диапазоне 4.2—300 К. Для возбуждения ФЛ использовался импульсный YAG : Nd-лазер. Измерения проводились в геометрии «на отражение», т. е. наблюдалось излучение со стороны возбуждаемой поверхности. Для определения состава слоев PbEuSe в структурах проводились измерения в обратной геометрии: возбуждалась гетерограница подложка / буферный слой и наблюдалось излучение сквозь прозрачную подложку.

### Результаты измерений

На рис. 2 приведены зависимости  $E_g(x)$  для твердых растворов  $Pb_{1-x}Eu_xSe$  и  $Pb_{1-x}Ca_xSe$  при 77 и 4.2 К. Видно, что эти зависимости носят нелинейный характер, особенно в случае PbCaSe. Добавление небольшого количества ( $\sim 2$  мол%) EuSe или CaSe к PbSe изменяет  $E_g$  почти в 2 раза. На вставке

рис. 2 приведена зависимость от состава разности  $E_g$  при 77 и 4.2 К. Уменьшение этой разности с составом связано с тем, что температурный коэффициент  $E_g$  для  $\text{EuSe}$  отрицательный.

Фотолюминесценция наблюдалась во всех структурах с квантовыми ямами независимо от материала подложки и ее ориентации. Интенсивность ФЛ была такой же, как и у высококачественных эпитаксиальных слоев  $\text{PbSe}$  при тех же уровнях возбуждения. Это позволяет работать, начиная с относительно низких ( $\leq 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>) уровней возбуждения.

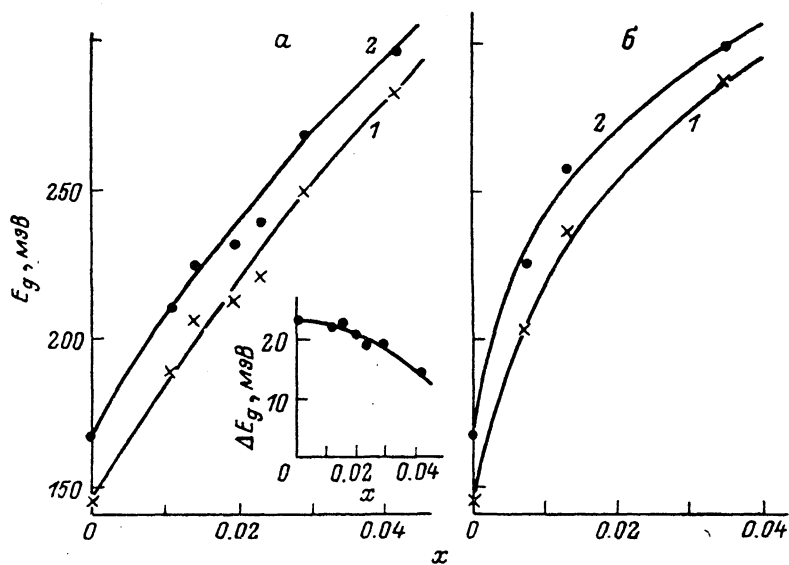


Рис. 2. Зависимости ширины запрещенной зоны  $E_g$  от состава  $x$  твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$  (а) и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Se}$  (б).  
Т, К: 1 — 4.2, 2 — 77. На вставке — зависимость  $\Delta E_g(x)$  при этих температурах.

На рис. 3 показаны спектры ФЛ структуры на подложке  $\text{BaF}_2$  (111) в зависимости от уровня возбуждения при температуре 77 К. Наблюдается сдвиг длинноволнового края в сторону высоких энергий по сравнению с  $E_g(\text{PbSe}) = 168$  мэВ. Величина сдвига определяется как размерным квантованием, так и деформацией слоев структуры и достигает  $\approx 30$  мэВ для подложек Si и CdTe. При низком уровне возбуждения спектр ФЛ состоит из одной линии. С увеличением уровня возбуждения он расширяется и в нем появляются новые линии. При этом линии приобретают ступенчатую форму. Ширина ступенек составляет  $\sim 20$  мэВ. При самом высоком уровне возбуждения наблюдалась также слабая линия с энергией 250 мэВ. Дополнительные измерения в обратной геометрии показали, что данная линия обусловлена рекомбинацией в буферном слое. Это является независимым способом определения состава буферного слоя и барьеров, который, согласно рис. 2, а, составляет  $x \approx 0.025$ .

Основной интерес представляют спектры ФЛ при 4.2 К, показанные на рис. 4. В них также наблюдаются ступеньки, причем их количество в спектрах структур на подложке  $\text{BaF}_2$  больше для ориентации [111] по сравнению с ориентацией [100] из-за деформационного междолинного расщепления. Видно, что деформационный сдвиг для структуры на подложке CdTe (100) значительно больше, чем для структуры на подложке  $\text{BaF}_2$ .

На рис. 5 точками показано положение ступенек в спектрах ФЛ в зависимости от температуры для структуры на подложке  $\text{BaF}_2$  (111). При температуре 4.2 К наблюдаются пять линий. С повышением температуры энергия края спектра ФЛ изменяется аналогично  $E_g(T)$  для  $\text{PbSe}$ , а число линий в спектре уменьшается. При температурах выше 140 К остается одна линия, которая наблюдается вплоть до 300 К, когда уровень возбуждения приближается к порогу разрушения материала ( $\sim 2 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>). В этой области температурная

зависимость края спектра ФЛ линейна с наклоном 0.42 мэВ/К, близким к  $dE_g/dT$  для PbSe. Зависимость интенсивности излучения от уровня возбуждения носит ярко выраженный пороговый характер, причем величина порогового уровня возрастает с температурой. Вынужденное излучение наблюдается до температуры 280 К ( $\lambda \approx 4$  мкм). Ширина линии вынужденного излучения составляет  $\sim 4$  мэВ, что меньше  $kT$  при этих температурах.

На рис. 5 приведена также зависимость  $E_g(T)$  для эпитаксиального слоя  $Pb_{1-x}Eu_xSe/BaF_2$  (111) с составом  $x=0.026$ , близким к составу буферного слоя и барьеров в структурах. Наклон этой зависимости составляет  $dE_g/dT = 0.38$  мэВ/К, что заметно меньше, чем для PbSe.

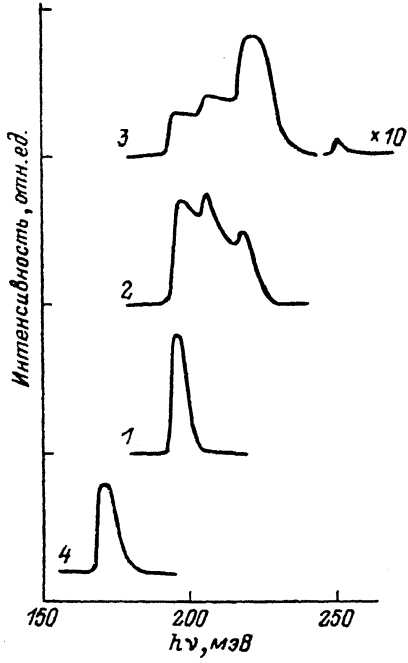


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции  $PbSe/PbEuSe/BaF_2$  (111) при температуре 77 К и различных уровнях возбуждения.

Для сравнения показан спектр толстого (2.0 мкм) эпитаксиального слоя  $PbSe/BaF_2$  (111) (4).  $1 \cdot 10^{-4}$ , Вт/см<sup>2</sup>; 1 — 0.5, 2 — 10, 3 — 20.

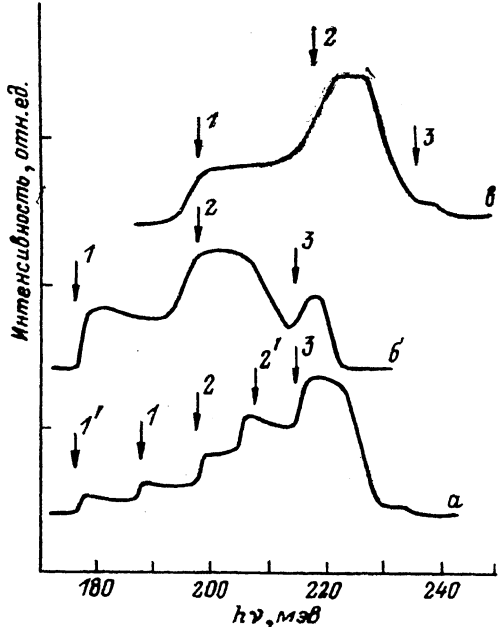


Рис. 4. Спектры фотолуминесценции структуры  $PbSe/PbEuSe$  на подложках  $BaF_2$  (111) (а),  $BaF_2$  (100) (б) и  $CdTe$  (100) (в) при температуре 4.2 К.

Стрелками показаны рассчитанные значения энергий оптических переходов. 1—3 — номера оптических переходов в основной долине, 1', 2' — номера переходов в наклонных долинах.

### Обсуждение результатов

При интерпретации спектров ФЛ структур  $PbSe/PbEuSe$  с квантовыми ямами необходимо знать соответствующую энергетическую диаграмму, т. е. разрывы в зоне проводимости  $\Delta E_c$  и в валентной зоне  $\Delta E_v$ . Энергетическая диаграмма этого гетероперехода неизвестна. Для других материалов этой группы ( $PbEuTe$ ,  $PbEuS$ ) косвенными методами было показано, что основной разрыв зон приходится на зону проводимости, или при небольшом содержании  $Eu$  ( $x \leq 0.02$  для  $PbEuTe$ ) разрывы зон примерно одинаковы [1, 5]. Учитывая то, что  $EuSe$  также является полупроводником с кубической решеткой типа  $NaCl$ , можно формально применить  $p$ -модель [7] для оценки относительного положения валентных зон  $PbSe$  и  $EuSe$ . Расчет показал, что разрывы зон почти равны между собой:  $\Delta E_c \approx 0.9$  и  $\Delta E_v \approx 0.8$  эВ. Поэтому нами использовалась симметричная энергетическая диаграмма гетероперехода  $PbSe/Pb_{1-x}Eu_xSe$ .

Кроме величины разрывов зон, большое значение имеет форма квантовых ям в структурах. Согласно измерениям оже-профиля  $Eu$  (рис. 1, б), гетерограница  $PbSe/PbEuSe$  в структурах с квантовыми ямами размыта, что обуслов-

лено диффузией Eu. При этом яма PbSe имеет симметричную треугольную форму. Из сопоставления решения уравнения диффузии с профилем распределения Eu следует, что длина диффузии составляет  $\sim 25 \text{ \AA}$ . Отсюда получается значение коэффициента диффузии Eu  $D \sim 1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$  при  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Форму потенциальной ямы можно определить также по относительному расположению линий в спектрах ФЛ квантово-размерной гетероструктуры. Действительно, сдвиг  $E_n$   $n$ -й линии в прямоугольной яме пропорционален  $n^2$ , в параболической —  $E_n \sim (n-1/2)$ , в треугольной асимметричной —  $E_n \sim (n-1/4)^{2/3}$  и в треугольной симметричной —  $E_n \sim (n-1/2)^{2/3}$ . В нашем случае удовлетворительное согласие с экспериментом было получено для треугольной симметричной ямы с соотношением разрывов зон  $\Delta E_c : \Delta E_v = 1 : 1$ .

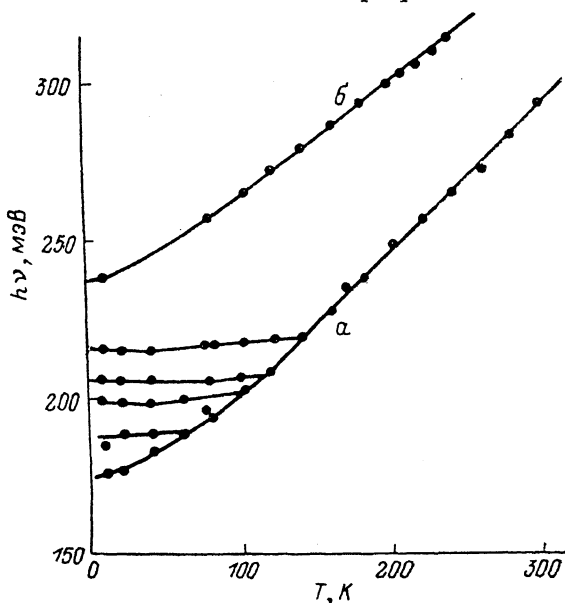


Рис. 5. Температурная зависимость энергетического положения линий в спектрах ФЛ структуры PbSe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Se/BaF<sub>2</sub> (111) ( $x=0.025$ ) (a) и эпитаксиального слоя Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Se/BaF<sub>2</sub> [111] ( $x=0.026$ ) (б).

$a - 0.42$ ,  $b - 0.37$  мэВ/К.

Расчет энергии оптических переходов проводился в приближении изолированной потенциальной ямы. Учитывалась зависимость эффективной массы от энергии в рамках двухзонной модели. Результаты расчета показаны на рис. 4 стрелками. Цифры над стрелками — номера подзон, между которыми происходят оптические переходы. В случае ориентации [111] имеются две системы переходов — в основной долине ( $I-3$ ) и в трех наклонных долинах ( $I', 2'$ ).

Полный сдвиг длинноволнового края спектра ФЛ, определяющего  $E_g$ , складывается из квантово-размерного и деформационного сдвигов. При расчете энергий оптических переходов деформационный сдвиг является подгоночным параметром для получения наилучшего соответствия результатов расчета и эксперимента. В случае ориентации [111] таких подгоночных параметров два — деформационные сдвиги для основной долины [111] и для трех наклонных долин  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  и  $[\bar{1}11]$ . Эти сдвиги выражаются через величину деформации  $\delta$  и разности констант деформационных потенциалов  $D_d = D_d^c - D_d^v$  и  $D_u = D_u^c - D_u^v$ :

$$\delta E_g^{111} = (aD_d + bD_u) \delta, \quad \delta E_g^{1\bar{1}\bar{1}} = (aD_d + cD_u) \delta,$$

где  $a, b, c$  — некоторые комбинации упругих констант  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  [8]. Существует еще одно уравнение, связывающее  $D_d$  и  $D_u$  с барическим коэффициентом запрещенной зоны  $dE_g/dP$ :

$$3D_d + D_u = -(C_{11} + 2C_{12}) \frac{dE_g}{dP}.$$

Из этих трех уравнений можно определить деформационные потенциалы и величину деформации, используя полученные при интерпретации спектров ФЛ деформационные сдвиги.

Величина  $dE_g/dP$  была измерена нами с помощью инжекционных лазеров на основе PbSe по методике [9], и получено значение  $-8.7 \cdot 10^{-6}$  эВ/бар при 4.2 К. Далее из приведенных выше уравнений были определены значения деформационных потенциалов  $D_a = (6.5 \pm 0.6)$  и  $D_u = -(3.7 \pm 0.3)$  эВ.

Следует отметить, что описанный выше метод определения деформационных потенциалов, вообще говоря, неоднозначен. При интерпретации спектров с учетом соотношения интенсивностей переходов в основной и наклонных долинах (1 : 4) предполагалось, что длинноволновый край спектра ФЛ структуры на подложке BaF<sub>2</sub> (111) соответствует переходам в наклонных долинах. Если предположить, что край определяется переходами в основной долине, то получаются другие значения деформационных потенциалов ( $D_a = 5.0$ ,  $D_u = 0.8$  эВ), при этом соответствие расчетных и экспериментальных квантово-размерных спектров излучения значительно хуже, чем в первом случае.

Влияние одноосной деформации на энергетический спектр PbSe практически не изучено. Имеется только одна работа [10], в которой проводились измерения расщепления спектров вынужденной ФЛ под действием одноосной деформации в направлении [110]. Результаты этой работы расходятся с предсказаниями теории. Расчет энергетического спектра и деформационных потенциалов для PbSe проводился методом ППВ [11], были получены значения  $D_a = 6.48$  и  $D_u = -2.11$  эВ. Видно, что значение  $D_a$  хорошо согласуется с определенным из наших экспериментов.

С помощью полученных деформационных потенциалов была определена величина деформации в слоях PbSe ( $\mathcal{E} = 1.97 \cdot 10^{-3}$  для структур на подложках BaF<sub>2</sub>). Эта деформация обусловлена разными постоянными решетки соседних слоев ( $\Delta a/a \approx 3 \cdot 10^{-4}$ ) и различными коэффициентами линейного расширения ( $\mathcal{E} \approx 1.65 \cdot 10^{-3}$  при 4.2 К, согласно [12]). Видно, что сумма этих компонент хорошо согласуется с величиной деформации, определенной из сдвигов спектров ФЛ. В случае другого, упоминавшегося ранее набора деформационных потенциалов это согласие хуже (в 1.5 раза).

Полученные значения деформационных потенциалов позволяют объяснить также сдвиги спектров ФЛ структур на подложках CdTe, PbSe и Si. Для более детального объяснения спектров ФЛ структур на Si требуется дополнительное исследование, поскольку такие структуры являются поликристаллическими.

Наблюдаемые ступенчатые спектры ФЛ квантово-размерных структур (рис. 3, 4) при высоком уровне возбуждения достаточно хорошо воспроизводят форму плотности состояний двумерных подзон. Это происходит потому, что носители равномерно по энергии заполняют состояния во всех подзонах независимо от их номера или системы долин в случае междолинного расщепления, и для всех подзон устанавливается единый квазиуровень Ферми. Напомним, что в сверхрешетках на основе PbTe/PbSnTe как в случае вынужденного [13], так и в случае спонтанного [4] излучения в каждой квантовой двумерной подзоне устанавливается свой квазиуровень Ферми, что обуславливает характерный линейчатый спектр ФЛ этих сверхрешеток. Таким образом, наблюдается различия в процессах релаксации фотовозбужденных носителей в квантовых ямах PbSe и PbSnTe. Это объясняется тем, что сравниваемые материалы различаются значениями деформационных потенциалов и коэффициентов анизотропии, а также величиной деформации в слоях. По-видимому, в структурах PbSe/PbEuSe сочетание этих факторов таково, что облегчается междолинная релаксация. Кроме того, в этих структурах квантовые ямы являются треугольными, а в структурах PbTe/PbSnTe — прямоугольными. Это приводит к разной межподзонной релаксации из-за различного энергетического расположения квантовых уровней в ямах.

**Выводы.** Таким образом, исследована ФЛ эпитаксиальных слоев PbEuSe и PbCaSe и квантово-размерных структур PbSe/PbEuSe, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на различных подложках. В спектрах ФЛ структур наблюдались квантово-размерный и деформационный эффекты. Опре-

делены деформационные потенциалы для PbSe. Наблюдалось вынужденное излучение из структур при температурах до 280 К. Измерена зависимость  $E_g(x, T)$  для тройных твердых растворов  $Pb_{1-x}Eu_xSe$  и  $Pb_{1-x}Ca_xSe$ , используемых для создания барьеров в структурах.

Авторы выражают благодарность А. М. Прохорову за поддержку в работе, А. М. Гаськову за измерение оже-профиля, В. Т. Трофимову за проведение холловских измерений, В. И. Кутиторову за микроанализ образцов.

#### Список литературы

- [1] Partin D. L. // IEEE J. Quant. Electron. 1988. V. 24. N 8. P. 1716—1726.
- [2] Goltsov W., Nakahara J., Nurmikko A. V., Partin D. L. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 46. N 12. P. 1173—1175.
- [3] Валейко М. В., Засавицкий И. И., Матвеевко А. В., Мацонашвили Б. Н. // Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 43. В. 3. С. 140—142.
- [4] Kriechbaum M., Pascher H., Röthlein P., Bauer G., Clemens H. // Supperlat. a. Microstr. 1989. V. 5. N 1. P. 93—98.
- [5] Колесников И. В., Литвинов В. А., Сипатов А. Ю., Федоренко А. И., Юнович А. Э. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. В. 7. С. 239—246.
- [6] Spanger B., Schiessl V., Lambrecht A., Böttner H., Tacke M. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 26. P. 2582—2583.
- [7] Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. В. 4 (10). С. 1395—1402.
- [8] Walker N. J., Saunders C. A., Schäl N. // J. Phys. Chem. Sol. 1987. V. 48. N 1. P. 91—96.
- [9] Засавицкий И. И., Мацонашвили Б. Н., Погодин В. И., Шотов А. П. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 4. С. 732—736.
- [10] Pratt G. W., Jr., McMullin P. G. // Proc. 10 Int. Conf. Phys. Semicond. Cambridge, 1970. P. 87—95.
- [11] Rabi S. // Phys. Rev. 1968. V. 167. N 3. P. 801—808.
- [12] Thermophysical properties of matter. / Ed. by V. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, T. Y. R. Lee. N. Y., 1977. V. 13. P. 743—1276.
- [13] Валейко М. В., Засавицкий И. И., Матвеевко А. В., Мацонашвили Б. Н., Саксеев Д. А. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 1. С. 57—62.

Физический институт  
им. П. Н. Лебедева АН СССР  
Москва

Получена 26.03.1990  
Принята к печати 11.04.1990