

Влияние толщины слоев CdTe и ZnTe на спектры катодолюминесценции в напряженных сверхрешетках CdTe/ZnTe со слоями квантовых точек

© И.В. Кучеренко, В.С. Виноградов, А.С. Трушин, Г. Карчевски*

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

* Институт физики Польской академии наук, Варшава, Польша

E-mail: kucheren@sci.lebedev.ru, vvs@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 12 марта 2009 г.)

Исследовано влияние толщины барьерных слоев ZnTe на спектры катодолюминесцентных (КЛ) напряженных сверхрешеток CdTe/ZnTe со слоями квантовых точек CdTe, средний латеральный размер которых составляет примерно 3 nm. В образцах с толстыми барьерными слоями (30 nm, 15 nm) спектры КЛ квантовых точек представлены одной полосой с максимумом при $E = 2.03$ eV. Обнаружено расщепление полосы люминесценции при толщине барьерного слоя ≈ 3 nm. Однако при толщине слоя ZnTe 1.5 nm спектр излучения также представлен одной полосой. Результаты эксперимента интерпретируются с учетом влияния упругих двухосных деформаций на энергетические состояния легких и тяжелых дырок в слоях CdTe и ZnTe. Обнаружены 2LO-фононные повторения в спектре КЛ гетероструктуры CdTe/ZnTe с квантовыми точками при толщине осажденного слоя CdTe 1.5 монослоев (ML) и толщине барьерного слоя 100 ML. Эффект объясняется резонансом между двухфононными LO-состояниями и разностью уровней энергии в электронном спектре фрагментов смачивающего слоя.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-02-00899-а).

PACS: 78.67.Hc, 78.40.Fy

1. Введение

Напряженные сверхрешетки (СР) CdTe/ZnTe (со сплошными слоями и слоями квантовых точек (КТ) CdTe) привлекали большое внимание в течение последних десяти лет из-за интересных физических свойств и возможностей их использования в электронных приборах. Упругие напряжения, возникающие из-за несогласования постоянных решеток CdTe и ZnTe (6.2%), приводят к сдвигу и в некоторых случаях перемешиванию энергетических состояний квантовой ямы и барьера. Поскольку скачок потенциала валентной зоны на гетерогранице (band offset) в ненапряженном гетеропереходе CdTe/ZnTe мал по сравнению со скачком потенциала зоны проводимости ($\Delta E_v = 55$ meV, $\Delta E_c = 770$ meV) [1], возникающие в результате двухосных деформаций расщепления валентных подзон сравнимы, а иногда превышают величину ΔE_v . В результате поле напряжений кардинально меняет расположение квантовых энергетических уровней тяжелых и легких дырок в структуре. Возникающие напряжения чувствительны не только к величине несогласования постоянных решетки, но и к толщине слоев. В зависимости от толщины слоев CdTe и ZnTe сверхрешетка может иметь конфигурацию либо типа I, когда электрон и тяжелая дырка локализованы в квантовых ямах слоя CdTe, либо типа II. В этом случае основное состояние дырки локализовано в квантовой яме легких дырок в слоях ZnTe. Теоретические исследования влияния деформаций на энергии электронных и дырочных подзон с СР CdTe/ZnTe проведены в [1,2].

Оптические свойства экситонов в СР CdTe/ZnTe с КТ CdTe широко исследовались методом фотолюминесценции (ФЛ) [3–6]. В этих работах было показано, что изменение размеров КТ приводит к изменению энергии электронных и дырочных уровней и, следовательно, к сдвигу максимума спектра излучения. Большое внимание уделялось взаимодействию между соседними КТ. Из временных зависимостей ФЛ было определено время рекомбинации экситонов в КТ CdTe [4,7].

Механизм формирования КТ на основе полупроводников II–VI описан в [3,8,9]. Формирование КТ CdTe и CdSe в СР CdTe(CdSe)/ZnTe(ZnSe) не следует модели Странски–Крастанова, которая хорошо описывает эпитаксиальный рост структур с КТ на основе полупроводников III–V [10], а также КТ Ge в структурах Ge/Si [11]. Рост КТ CdTe(CdSe) начинается с образования 2D-пластинок, которые играют роль предвестников для формирования 3D-островков. Исследования на сканирующем просвечивающем электронном микроскопе (СПЭМ) показывают, что при толщине слоев CdSe 1.5 и 1.9 ML (ML — монослой) одновременно существуют 2D-пластинки и 3D-островки. В образце с толщиной слоя 2.6 ML и более видны только хорошо сформированные КТ [8]. Аналогичная картина наблюдается и в структурах CdTe/ZnTe [4].

Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния толщины обоих слоев структуры на спектры катодолюминесценции (КЛ) напряженных СР CdTe/ZnTe с КТ CdTe. Спектры оптических ТО- и LO-фононов в этих структурах были исследованы нами ранее методом

Параметры исследуемых образцов

Номер образца	Число периодов	Толщина слоя CdTe, ML (1 ML = 3.24 Å)	Толщина слоя ZnTe, ML (1 ML = 3.05 Å)	Буферный слой
1	100	3	50	ZnTe
2	200	3	10	CdTe/ZnTe
3	20	3	10	CdTe/ZnTe
4	400	3	5	ZnTe
5	10	1.5	100	ZnTe
6	10	3	100	ZnTe

комбинационного рассеяния света (КРС) и из измерений ИК-отражения [12,13]. Мы обнаружили, что частота ЛО-фононов ZnTe сдвигается в сторону меньших частот в структурах с тонкими барьерными слоями в результате как эффекта конфинмента, так и влияния деформаций растяжения [12].

2. Образцы и методика измерений

СР CdTe/ZnTe со слоями КТ CdTe были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии в матрице ZnTe на подложке GaAs (100), на которую был нанесен буферный слой ZnTe толщиной 1 μm или слой CdTe(4 μm)/ZnTe(1 μm). Морфология образцов исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе. Технология роста и результаты анализа на СПЭМ представлены в [3]. Эти исследования показали, что КТ CdTe в сформированной структуре имеют форму, близкую к сферической, среднее значение диаметра 3 nm, словая плотность 10^{12} cm^{-2} .

В данной работе исследовались две серии образцов: в первой серии толщина осажденного слоя CdTe была неизменной (3 ML), а толщина барьерного слоя варьировалась от 100 до 5 ML. Во второй серии, напротив, толщина барьерного слоя ZnTe оставалась неизменной (100 ML), а толщина слоев CdTe изменялась от 1.5 до 4 ML. Первая серия образцов представляла собой СР с числом периодов 20, 100, 200 и 400. Во второй серии число периодов равнялось 10. Параметры образцов приведены в таблице.

Исследования КЛ наноструктур проводились с помощью установки, состоящей из специализированного электронного микроскопа МРЭМ 100 и монохроматора-спектрографа MS2004-I. Конструкция микроскопа позволяла размещать образец на охлаждаемом азотом держателе. Спектры КЛ измерялись в диапазоне 200–900 nm. Большая часть измерений проводилась при размере пучка $\sim 7 \mu\text{m}$ и токе $\sim 1 \mu\text{A}$, ускоряющее напряжение составляло 15.1 и 3 kV. Спектральное разрешение составляло примерно 1 meV. Метод КЛ позволяет, изменяя энергию электронного пучка, исследовать спектры КЛ на разной глубине. В процессе измерений явлений нестабильности электронного пучка, обычно связываемых с накоплением заряда на поверхности плохо про-

водящих образцов, — так называемой „зарядки“ — не наблюдалось.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Исследование спектров структур CdTe/ZnTe с разной толщиной барьера. На рис. 1 представлен спектр КЛ образца № 1 при 300 и 80 K. Температурный сдвиг максимумов излучения (1.98 и 2.03 eV) при 300 и 80 K заметно меньше, чем в объемных образцах (1.45 и 1.55 eV). В этом образце толщина барьерного слоя ZnTe составляет 50 ML поэтому можно считать его недеформированным, а в слое CdTe должны возникать латеральные деформации сжатия. Это приводит к расщеплению подзон легких (*lh*) и тяжелых (*hh*) дырок: в слое CdTe зона легких дырок отщепляется вниз, а тяжелых смещается вверх по шкале энергий [1,2]. Таким образом, в спектр КЛ вносят вклад переходы между основными состояниями в квантовых ямах зоны проводимости и зоны тяжелых дырок $E_c(\text{CdTe})-E_{hh}(\text{CdTe})$, и эта СР относится к типу I. Полоса люминесценции с максимумом при той же энергии 2.03 meV при 80 K наблюдается в образце № 6 с толщиной барьерного слоя 100 ML.

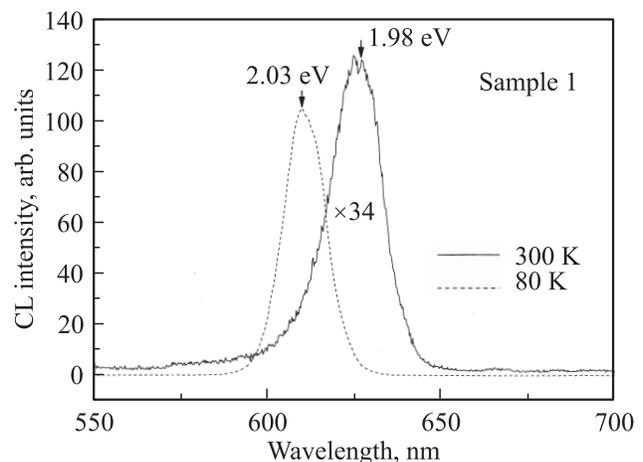


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции образца № 1 при $T = 80$ и 300 K.

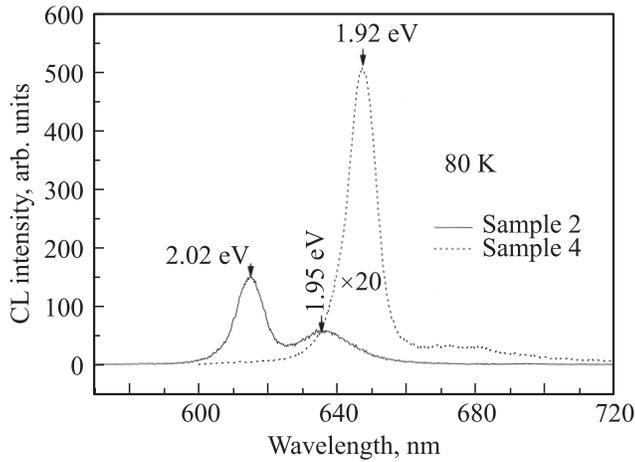


Рис. 2. Спектры катодолуминесценции образцов № 2 и 4 при 80 К.

На рис. 2 представлены спектры КЛ образцов № 2 и 4 при 80 К. Из рисунка видно, что в спектре КЛ образца № 2 с толщиной барьерного слоя 10 ML (3 nm) присутствуют две полосы с максимумами при 2.02 и 1.95 eV. В спектре КЛ образца № 4 (толщина барьерного слоя 5 ML) видна лишь одна линия излучения с максимумом при $E = 1.92$ eV. Аналогичные результаты были получены при исследовании спектров ФЛ при гелиевой температуре [14]. В образце № 2 толщины барьерного слоя ZnTe и слоя КТ CdTe примерно одинаковы, поэтому деформированы оба слоя: слой CdTe сжат, а слой ZnTe растянут. Под влиянием этих деформаций валентная зона в слое ZnTe расщепляется таким образом, что подзона легких дырок смещается вверх. Возможна ситуация, при которой основное состояние тяжелых дырок в слое CdTe и подзона легких дырок в слое ZnTe перекрываются. Мы полагаем, что интенсивная полоса в спектре на рис. 2 с максимумом при $E = 2.02$ eV соответствует переходам $E_c(\text{CdTe}) - E_{lh}(\text{CdTe})$, а менее интенсивная с максимумом при $E = 1.95$ eV — переходам $E_c(\text{CdTe}) - E_{lh}(\text{ZnTe})$.

В образце с минимальной толщиной барьерного слоя (образец № 4) деформации в слоях приводят к такому относительно расположению подзон легких и тяжелых дырок, что основное состояние дырки локализовано главным образом в подзоне $E_{lh}(\text{ZnTe})$. Важно отметить, что величина сигнала КЛ в этом образце значительно меньше, чем в образцах с толстыми барьерными слоями, несмотря на то что число периодов больше. Это, по всей видимости, связано с уменьшением вероятности излучательной рекомбинации в структуре с пространственно разделенными электронами и дырками. Таким образом, СР образца № 4 можно отнести к типу II. Следует отметить уменьшение ширины полосы излучения в этом образце: она составляет 27 meV, в то время как в образцах № 1 и 6 ≈ 50 meV.

Зависимость энергии в максимуме спектра КЛ от толщины барьерных слоев при 80 К представлена на рис. 3.

В образцах № 1, 2 и 4 мы не наблюдали люминесценции от буферных слоев, так как глубина проникновения электронного пучка при ускоряющем напряжении 15 kV не превышает $0.5 \mu\text{m}$, а суммарная толщина слоев в указанных образцах в 2–3 раза больше. В образце № 3 суммарная толщина слоев СР $\approx 0.1 \mu\text{m}$, и мы видим люминесценцию от буферного слоя ZnTe (рис. 4). Спектры КЛ были измерены при двух ускоряющих напряжениях: 3 и 15.1 kV. Самая интенсивная линия на спектре, зарегистрированном при 15.1 kV ($E = 1.78$ eV), связана с рекомбинацией на центрах кислорода в буферном слое ZnTe [15]; полосы при $E = 2.35$ и 2.03 eV соответствуют излучению из буферного слоя ZnTe и КТ CdTe соответственно. На вставке представлен спектр, измеренный при 3 kV. Видно, что полоса излучения КТ представлена двумя линиями с максимумами при $E = 2.03$ и 1.95 eV в полном соответствии со спектрами

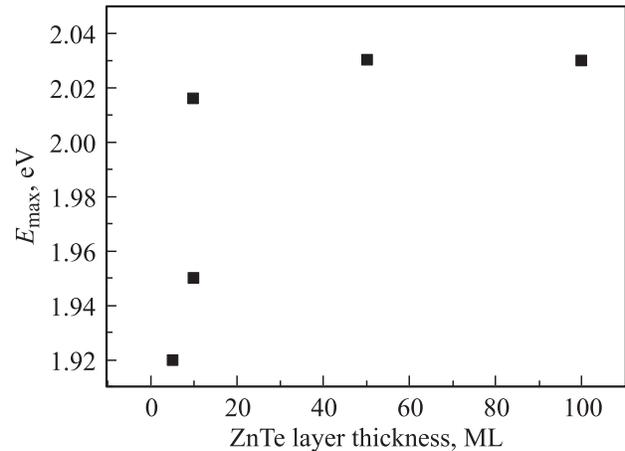


Рис. 3. Зависимость энергии в максимуме полосы излучения КТ (образцы № 1, 2, 4, 6; см. таблицу) от толщины слоя ZnTe.

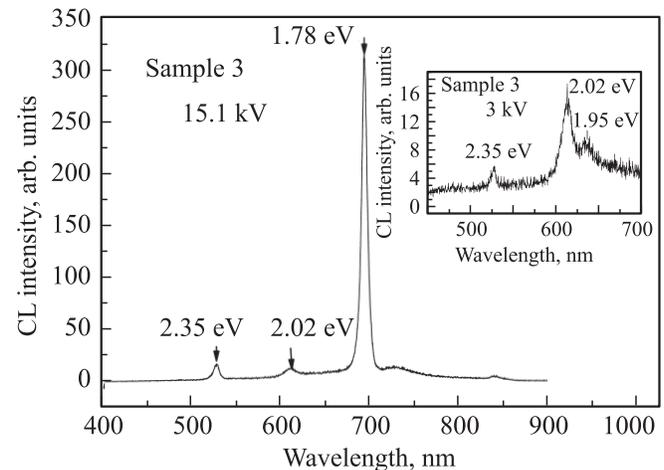


Рис. 4. Спектры катодолуминесценции образца № 3 при ускоряющих напряжениях 15.1 и 3 kV ($T = 80$ К).

для образца № 2, отличающегося от образца № 3 только числом периодов.

3.2. Исследование структур CdTe/ZnTe с барьерами ZnTe шириной 100 ML и различной толщиной слоев CdTe. Спектры КЛ образца № 5 с толщиной осажденного слоя CdTe, равной 1.5 ML, представлены на рис. 5, *a, b* ($T = 300$ и 80 K соответственно). Как отмечалось во Введении, слои CdTe с толщиной < 2.5 ML состоят из 2D-пластинок смачивающего слоя и КТ, связанных с этими пластинками. Мы полагаем, что широкая полоса в спектре с максимумами при $E = 1.82$ eV (300 K) и $E = 1.93$ eV (80 K) соответствует излучению ансамбля таких КТ. Эта полоса хорошо видна на вставке к рис. 5, *b*. Красный сдвиг максимума полосы излучения образца № 5 по сравнению с образцами № 1–4 свидетельствует о том, что средний размер КТ в этом образце больше. Расстояние между тремя эквидистантными максимумами полосы излучения КТ образца № 5 (вставка к рис. 5, *b*) равно 42 meV.

На рис. 5, *a* и *b* видны интенсивные полосы излучения с максимумами при 2.21 eV (300 K) и при 2.3 eV (80 K). Мы полагаем, что эти полосы обусловлены излучением смачивающего слоя (WL). Полосы излучения

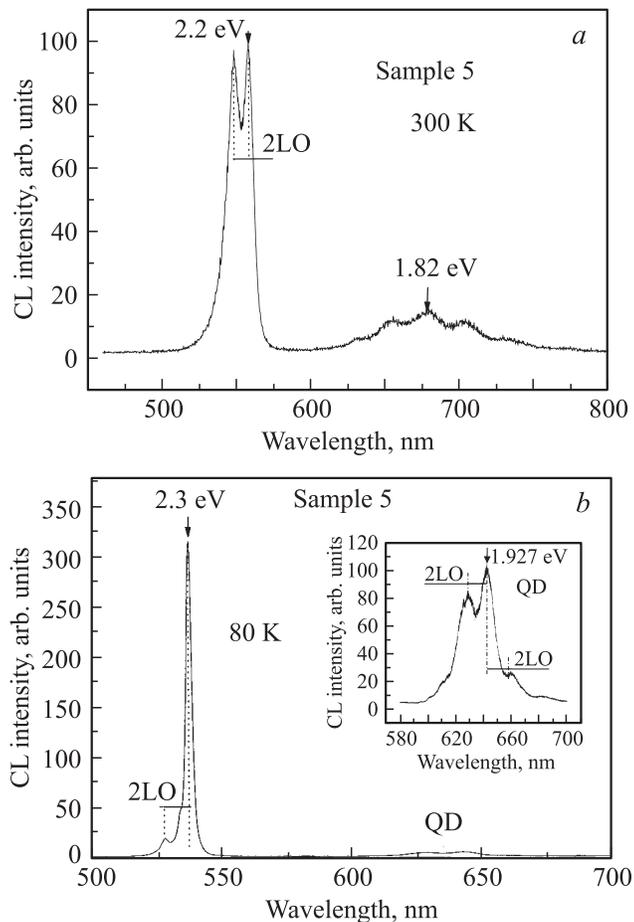


Рис. 5. Спектры катодолуминесценции образца № 5 при $T = 300$ (*a*) и 80 K (*b*). На вставке — полоса излучения КТ (QD) для образца № 5.

при $E = 2.25$ eV в аналогичных структурах с толщиной осажденного слоя CdTe 2 ML также приписывались излучению в смачивающем слое [4,16]. На фоне этих полос видны узкие линии (300 K), имеющие ширину ≈ 9 meV, и ступеньки (80 K), расстояние между которыми также равно 42 meV. Вероятно, мы наблюдаем релаксацию возбужденных носителей с испусканием двух CdTe-подобных продольных оптических фононов. Энергия LO-фонона объемного CdTe равна 21 meV. Наблюдаемые 2LO-фононные повторения предполагают увеличение сечения излучательной рекомбинации из-за сильного электрон-фононного взаимодействия. Такое усиление возникает в том случае, когда энергетическое расстояние между квантовыми уровнями нанобъекта кратно числу LO-фононов. Подобные процессы релаксации носителей с испусканием n LO-фононов ($n = 1, 2$) наблюдались в структурах InGaAs/GaAs с КТ [17–19].

Проанализируем количественно спектры на рис. 5, *a* и *b*. Наличие в спектрах спутников на расстоянии $2\hbar\omega_{LO}$ и отсутствие таковых на расстоянии $\hbar\omega_{LO}$ позволяет предположить, что имеется резонанс между электронными и фононными состояниями нашей наноструктуры. Мы полагаем, что такая ситуация может возникнуть во фрагментах смачивающего слоя, имеющих форму тонких пластинок [4]. Для оценок параметров наноструктуры будем пользоваться выражением для спектра электрона в прямоугольном „потенциальном ящике“

$$E(n_1, n_2, n_3) = (\pi^2 \hbar^2) / (2M) [(n_1/a)^2 + (n_2/b)^2 + (n_3/c)^2],$$

$$n_i = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

Полагая, что латеральные размеры пластинки $a = b = a_{WL}$, а ее толщина $c = c_{WL}$ ($a_{WL} > c_{WL}$), получим $E(n_1, n_2, n_3)^{WL} = (\pi^2 \hbar^2) / (2M) [(n_1^2 + n_2^2) / a_{WL}^2 + n_3^2 / c_{WL}^2]$. Расстояние между ближайшими квантовыми уровнями равно $E(2, 1, 1)^{WL} - E(1, 1, 1)^{WL} = 3(\pi^2 \hbar^2) / (2M a_{WL}^2)$. Поскольку слой CdTe в данном образце сильно сжат в латеральном направлении и основное состояние дырки локализовано в квантовой яме тяжелых дырок слоя CdTe, выражение для обратной приведенной массы имеет вид $M^{-1} = m_e^{-1} + m_{hh}^{-1} \approx 12m_0^{-1}$. Из равенства $E(2, 1, 1)^{WL} - E(1, 1, 1)^{WL} = 2\hbar\omega_{LO} = 42$ meV получим $a_{WL} \approx 180$ Å.

Полагая в формуле (1) $a = b = c = a_{QD}$ для КТ и учитывая, что $E(1, 1, 1)^{QD}$ равно разности наблюдаемой энергии излучений КТ $\hbar\omega = 1.93$ eV и $E_g^{CdTe}(80 K) = 1.59$ eV, получим $a_{QD} = 63$ Å.

Приравнивая разность энергий основного состояния для смачивающего слоя и КТ $E(1, 1, 1)^{WL} - E(1, 1, 1)^{QD}$ к наблюдаемой величине 0.373 eV, получим значение для толщины пластинки смачивающего слоя $c_{WL} = 25.7$ Å. Для величин a_{WL} , c_{WL} , a_{QD} получаются разумные значения. Мы проводили оценки, рассматривая смачивающий слой и КТ как отдельные объекты. На самом деле КТ образуется на „подставке“ из смачивающего слоя. Их электронные состояния гибридизуются и составляют

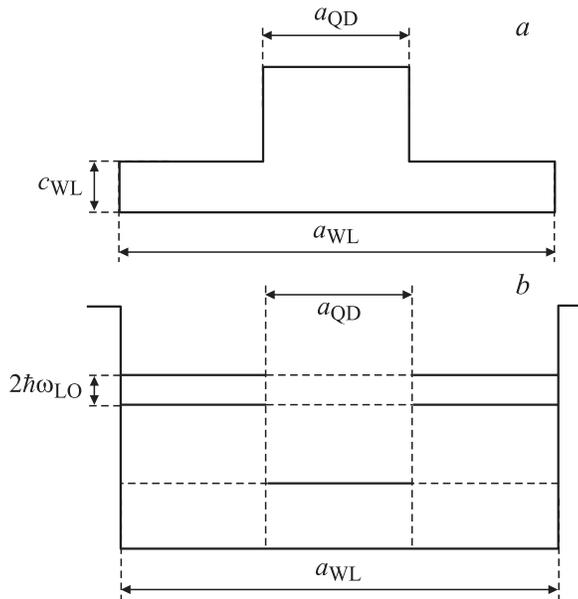


Рис. 6. Схема структуры, состоящей из квантовой точки и фрагмента смачивающего слоя (а) и ее энергетический спектр (б).

единую систему. Схема уровней структуры „смачивающий слой плюс КТ“ изображена на рис. 6.

При оценках не учитывались экситонные эффекты и другие факторы, которые трудно извлечь из эксперимента. Однако энергия связи экситона в объемном CdTe $E_{exc} = 23.5 \text{ meV}$ много меньше энергии конфинмента в КТ (0.337 eV) и смачивающем слое (0.71 eV). По этой причине их учет вряд ли сильно изменит полученные значения.

4. Заключение

Измерены спектры КЛ в СР CdTe/ZnTe со слоями КТ CdTe и предложена их интерпретация на основе представлений о влиянии двухосной деформации на энергии квантовых уровней дырок в слоях CdTe и ZnTe. Из наших измерений следует, что полоса излучения КТ расщепляется на две компоненты в структурах с толщиной барьерного слоя ZnTe 10 ML. В СР с толщинами слоя ZnTe 25, 50 и 100 ML спектральная полоса не расщеплена. Мы обнаружили также, что спектр излучения КТ представлен одной полосой и в образце с толщиной барьерного слоя 5 ML. Эти результаты хорошо согласуются с теоретическими исследованиями напряженных СР CdTe/ZnTe со сплошными слоями [1,2], которые показывают, что СР CdTe/ZnTe с толщиной слоев ZnTe и CdTe $\approx 10 \text{ ML}$ находятся в промежуточной (приграничной) области между СР типа I и II. При толщине слоя ZnTe $\leq 5 \text{ ML}$ эта СР принадлежит к типу II.

При исследовании спектров КРС в наших структурах при $T = 300 \text{ K}$ мы обнаружили в образце № 1

сдвиг частоты LO-фонона CdTe на 4 cm^{-1} в сторону увеличения по сравнению с объемным кристаллом ($\omega_{LO} = 167 \text{ cm}^{-1}$). Это указывает на влияние деформации сжатия в слое CdTe. Мы наблюдали сдвиг частот LO-фононов ZnTe в сторону уменьшения в образцах с толщиной барьерных слоев 12.5, 10 и 5 ML в результате влияния деформаций растяжения и эффекта конфинмента [12]. Таким образом, независимые измерения КРС подтверждают наши предположения о наличии значительных напряжений в исследованных образцах.

В спектре КЛ образца с толщиной осажденного слоя CdTe, равной 1.5 ML, обнаружены 2LO-фононные повторения как в полосе излучения КТ, так и при излучении смачивающего слоя. Наличие 2LO-фононных повторений объясняется усилением взаимодействия электронов с фононами вследствие близости энергии $2\hbar\omega_{LO}$ к разности уровней энергии в спектре фрагментов смачивающего слоя.

Список литературы

- [1] H. Mathieu, J. Allegre, A. Chatt, P. Lefebvre, J.P. Faurie. Phys. Rev. B **38**, 7740 (1988).
- [2] D. Bolron, D. Bertho, A. Simon, C. Jouanin. Semicond. Sci. Technol. **6**, A 141 (1991).
- [3] G. Karczewski, S. Mackowski, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, J. Kossut. Appl. Phys. Lett. **74**, 3011 (1999).
- [4] S. Mackowski, G. Prechtel, W. Heiss, F.V. Kyrychenko, G. Karczewski, J. Kossut. Phys. Rev. B **69**, 205 325 (2004).
- [5] В.С. Багаев, Л.К. Водопьянов, В.С. Виноградов, В.В. Зайцев, С.П. Козырев, Н.Н. Мельник, Е.Е. Онищенко, Г. Карчевский. ФТТ **46**, 171 (2004).
- [6] В.С. Багаев, Е.Е. Онищенко. ФТТ **47**, 168 (2005).
- [7] J.H. Collet, H. Kalt, Le Si Dang, J. Cibert, K. Saminadayar, S. Tatarenko. Phys. Rev. B **43**, 6843 (1991).
- [8] C.S. Kim, M. Kim, J.K. Furdyna, M. Dobrowolska, S. Lee, H. Rho, L.M. Smith, H.E. Jackson, E.M. James, Y. Xin, N.D. Browning. Phys. Rev. Lett. **85**, 1124 (2000).
- [9] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, H. Mariette. Phys. Rev. B **63**, 155 307 (2001).
- [10] R. Leon, S. Fafard. Phys. Rev. B **58**, 1726 (1998).
- [11] C.S. Peng, Q. Huang, Y.H. Zhang, W.Q. Cheng, T.T. Sheng, C.H. Tung, J.M. Zhou. Phys. Rev. B **57**, 8805 (1998).
- [12] В.С. Виноградов, Г. Карчевски, И.В. Кучеренко, Н.Н. Мельник, П. Фернандес. ФТТ **50**, 159 (2008).
- [13] И.В. Кучеренко, В.С. Виноградов, Г. Карчевски, Н.Н. Новикова, М. Чистелли Гауди, М. Пиччинини. ФТТ **49**, 1488 (2007).
- [14] V.S. Bagaev, E.E. Onishchenko, G. Karczewski. AIP Conf. Proc. **893**, 937 (2007).
- [15] M.J. Seong, H. Alawadhi, I. Miotkowski, A.K. Ramdas. Phys. Rev. B **62**, 1866 (2000).
- [16] Y. Masumoto, M. Nomura, T. Okuno, Y. Terai, S. Kuroda, K. Takita. J. Lumin. **102–103**, 623 (2003).
- [17] Y. Toda, O. Moriwaki, M. Nishioka, Y. Arakawa. Phys. Rev. Lett. **82**, 4114 (1999).
- [18] M.J. Steer, D.J. Mowbray, W.R. Tribe, M.S. Skolnick, M.D. Sturge, M. Hopkinson, A.G. Cullis, C.R. Whitehouse. Phys. Rev. B **54**, 17738 (1996).
- [19] R. Heitz, M. Veit, N.N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg, V.M. Ustinov, P.S. Kor'ev, Zh.I. Alferov. Phys. Rev. B **56**, 10435 (1997).