

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СВЕРХРЕШЕТОК PbS—EuS

Колесников И. В., Сипатов А. Ю.

Исследована фотолюминесценция сверхрешеток PbS—EuS на подложках (100) KCl, (111) BaF<sub>2</sub> и пленок PbS толщиной 30–200 Å на подложке (100) KCl при 80 К. Для образцов сверхрешеток PbS—EuS с большой интенсивностью фотолюминесценции спектр описывается расчетом по модели зонной диаграммы, в которой потенциальный барьер в валентной зоне пренебрежимо мал. Необходимо учитывать накопление электронов у краев подзон размерного квантования в процессе термализации. Отклонения наблюдаемого спектра ФЛ от ожидаемого для образцов с низкой интенсивностью фотолюминесценции можно объяснить плохим кристаллическим совершенством этих образцов СР. Сдвиг края спектра фотолюминесценции пленок PbS описывается расчетом по модели прямоугольной потенциальной ямы для электронов и дырок с учетом непараболичности, форма спектра соответствует случаю ракомбинации сильно вырожденных двумерных электронов и дырок.

1. Целью данной работы является продолжение исследований сверхрешеток (СР) PbS—EuS и тонких (квантово-размерных) слоев PbS методом фотолюминесценции (ФЛ), начатых в работах [1, 2]. Партия образцов СР была выращена на свежесколотых подложках (100) KCl и (111) BaF<sub>2</sub> методом термического испарения и вакуумной конденсации при 623 и 673 К соответственно. Состав шихты PbS путем предварительной многократной перекристаллизации приводился к такому составу, который обеспечивал наилучшую стехиометрию и структурное совершенство пленок PbS для заданной температуры подложки при эпитаксии. Величина отношения толщин слоев PbS и EuS для каждого образца была постоянной  $a/b \approx 1$ , толщина слоя PbS менялась от образца к образцу в пределах 30–200 Å для СР на подложках KCl и 45–250 Å на подложках BaF<sub>2</sub>. Партия тонких пленок PbS была выращена на подложках (100) KCl по той же технологии, что и СР, толщина пленок изменялась в пределах 30–200 Å. Более подробное описание условий роста, а также электронно-микроскопические и рентгеновские исследования СР пленок PbS приведены в [2]. ФЛ возбуждалась излучением импульсного YAG : Nd-лазера с энергией кванта 1.18 эВ. Ширина запрещенной зоны EuS составляет 1.63 эВ [3], поэтому возбуждающее ФЛ излучение должно поглощаться только в слоях PbS.

2. Тонкая пленка PbS на подложке (100) KCl является более простым, чем СР, объектом для исследования, так как можно предположить, что к ней применимо описание ее как прямоугольной потенциальной ямы с высокими непроницаемыми стенками для движения носителей в направлении [100]. В этом случае энергетическое положение уровней размерного квантования как для электронов, так и для дырок можно найти из уравнений

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m^*(E_n) d^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (1)$$

$$m^*(E_n) = m_0^* (1 + 2E_n/E_g), \quad (2)$$

где непараболичность закона дисперсии учтена зависимостью эффективной массы от энергии (закон дисперсии предполагается кейновским). Здесь  $m_0^*$  — эффективная масса носителя на дне зоны в объемном полупроводнике, а  $E_g$  —

ширина запрещенной зоны в объемной пленке PbS на подложке KCl при 80 К, равная 230 мэВ из-за деформации пленки подложкой вследствие различия их коэффициентов теплового расширения [2],  $d$  — толщина пленки. Так как квантование имеет место в направлении [100], все четыре долины как в зоне проводимости, так и в валентной эквивалентны, а эффективная масса в направлении

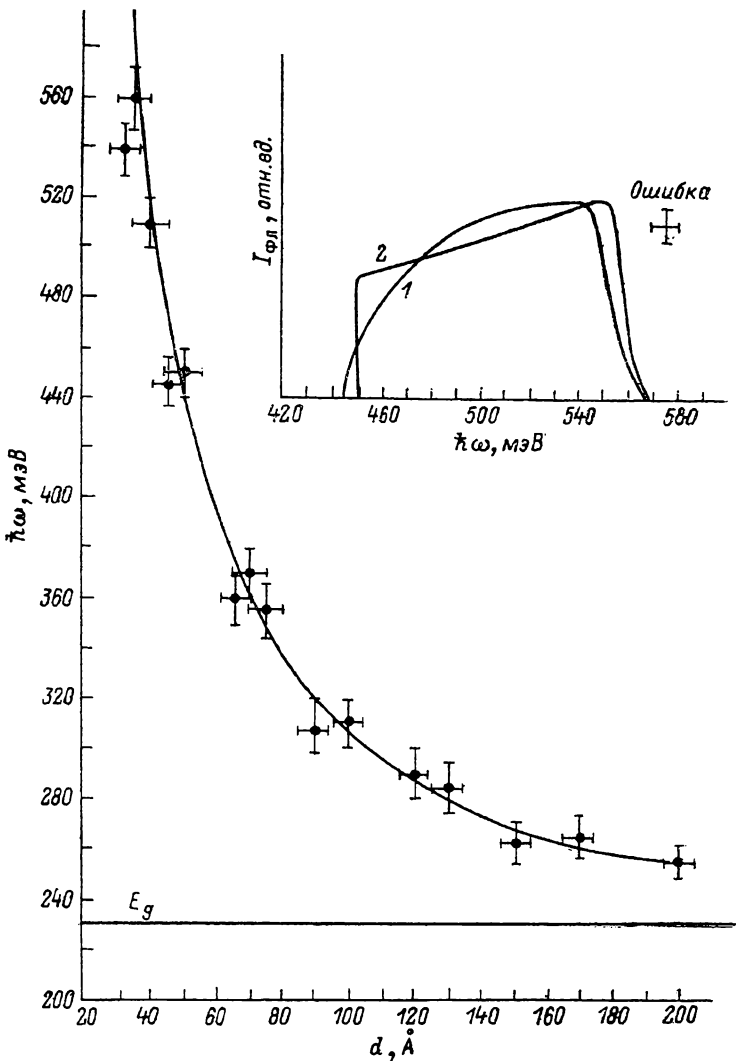


Рис. 1. Зависимость длинноволнового края спектра ФЛ для пленок PbS на (100) KCl от их толщины  $d$ .

Кривая — расчет  $E_g + E_{1c} + E_{1v}$  в зависимости от  $d$ . На вставке: 1 — спектр ФЛ пленки PbS,  $d=50$  Å,  $T=80$  К,  $W_0=7 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>; 2 — расчет формы спектра по формулам (4), (5).

квантования будет равна  $m_0^* = 3(1/m_{||}^* + 2/m_{\perp}^*)^{-1}$ . Продольная и поперечная компоненты эффективных масс на дне зон брались из [4].

На рис. 1 сплошной линией отложена величина  $E_g + E_{1c} + E_{1v}$ , где  $E_{1c}$  и  $E_{1v}$  — первые уровни квантования для электронов и дырок в зависимости от толщины пленки PbS, а экспериментальные точки — низкоэнергетичный край спектров ФЛ этих пленок при 80 К. Видно, что рассчитанное из (1), (2) положение первых уровней размерного квантования хорошо описывает экспериментальные данные.

3. Двумерный характер носителей заряда подтверждается также формой спектра ФЛ пленок PbS. Если матричный элемент перехода не зависит от энергии и можно ввести квазиуровни Ферми, то форма спектра ФЛ при прямых раз-

решенных переходах описывается произведением комбинированной плотности состояний на функции распределения электронов и дырок:

$$I \sim \rho_k f_e f_h, \quad f_{e, h} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\hbar\omega - E_g - E_{1c} - E_{1v}}{2kT} - \frac{F_{e, h}}{kT}\right)}. \quad (3)$$

Здесь  $F_{e, h}$  — квазиуровни Ферми для электронов и дырок; комбинированная плотность состояний для двумерного газа электронов и дырок (с кейновским

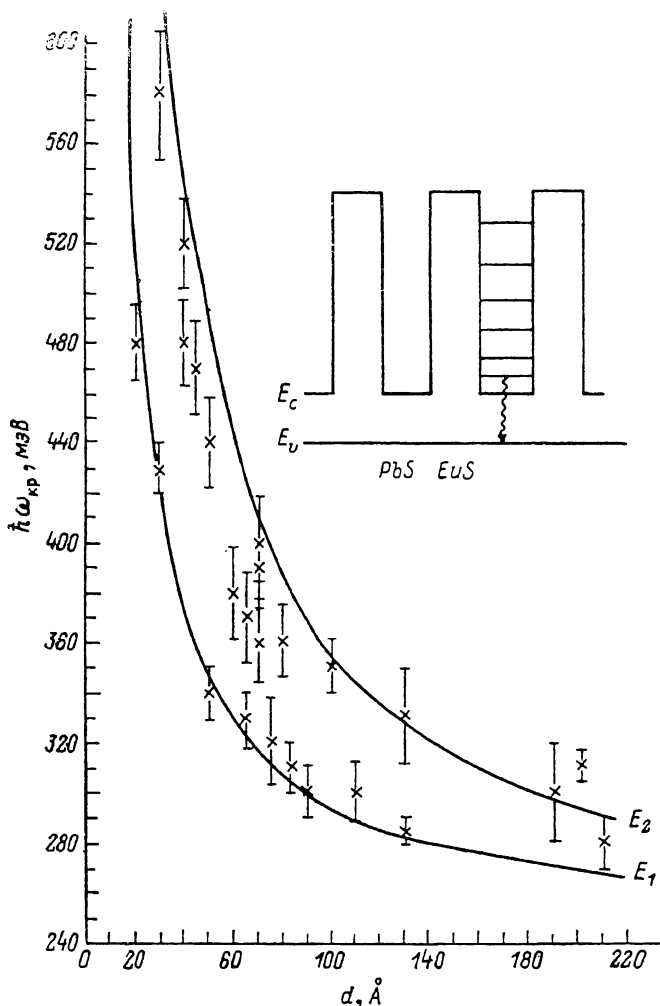


Рис. 2. Зависимость края спектра ФЛ СР PbS—EuS на (100) KCl от толщины слоя PbS при 80 К.

$E_1$  и  $E_2$  — расчетные уровни квантования относительно края валентной зоны. На вставке — зонная диаграмма СР.

законом дисперсии в направлениях вдоль пленки) для переходов с сохранением номера подзоны равна

$$\rho_k(\hbar\omega) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^2} \int \delta[E_c(\mathbf{p}) - E_v(\mathbf{p}) - \hbar\omega] d\mathbf{p} = \begin{cases} 0, & \hbar\omega < E_g + E_{1c} + E_{1v}, \\ \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{\hbar\omega}{E_g}, & \hbar\omega > E_g + E_{1c} + E_{1v}. \end{cases} \quad (4)$$

На рис. 1 (см. вставку) кривой 1 изображен наблюдаемый спектр ФЛ пленки PbS толщиной 50 Å, а кривой 2 — рассчитанный для этой пленки по формулам (3), (4) спектр ФЛ для случая переходов из первой подзоны размерного квантования зоны проводимости в первую подзону валентной зоны (переходы

между подзонами с различными номерами для бесконечно глубокой потенциальной ямы запрещены; см. [5]). При расчете предполагалось, что квазиуровни Ферми отстоят в глубь разрешенных областей энергии на 100 мэВ от краев подзон. Наблюдаемое размытие краев спектра хорошо согласуется с оценкой в случае флуктуаций толщины пленки не более двух монослоев.

4. Предложенная в [2] предполагаемая зонная диаграмма CP PbS—EuS, где потенциальный барьер в валентной зоне пренебрежимо мал, показана на рис. 2 (см. вставку). Расчет мини-зонного спектра проводился, как и в [2], по модели Кроинга—Пенни с условиями непрерывности волновых функций и их производных на гетерограницах, с определенным эффективных масс по формуле (2). В направлении квантования [111] (подложка BaF<sub>2</sub>) образуются две группы носителей, имеющих разную эффективную массу в направлении квантования: для долины, в которой продольная ось «параллельна» выделенному направлению [111] (обозначаемая далее индексом ||), это — продольная компонента тензора эффективной массы  $m_{||}^* = m_{\parallel}^*$ , для трех «непараллельных» долин (далее индекс  $\perp$ )  $m_{\perp}^* = (1/9 m_{||}^* + 8/9 m_{\perp}^*)^{-1}$ . Расчет показал, что из-за непро-

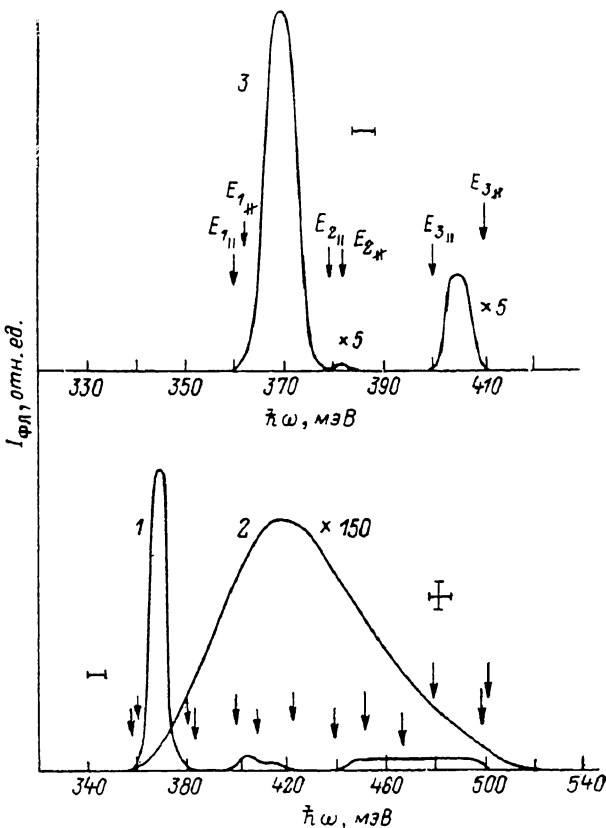


Рис. 3. Спектры ФЛ CP PbS—EuS на подложке BaF<sub>2</sub>.

Толщина слоев PbS и EuS по 250 Å, число периодов 10, T=80 К, W<sub>0</sub>=7·10<sup>16</sup> Вт/см<sup>2</sup>. Стрелки обозначают рассчитанные положения подзон для электронов с массами  $m_{||}^*$  и  $m_{\perp}^*$ .

ницаемости барьеров EuS даже при очень малых толщинах (до 10 Å) энергетическая ширина мини-зон много меньше 1 мэВ, т. е. CP PbS—EuS представляют собой набор квантовых ям в отличие от большинства CP на основе A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> [6, 7]. Так как ширина мини-зон пренебрежимо мала, далее они называются уровнями размерного квантования в CP; положение уровней зависит только от толщины слоя PbS.

Исследованные в настоящей работе CP имели, как правило, более яркую ФЛ, чем образцы CP, описанные в работе [2], что свидетельствует о более высоком структурном совершенстве слоев PbS. Это связано с повышением температуры подложки при эпитаксии, применением более стехиометричной пихты и менее дефектных подложек. Они также не имели буферного слоя PbS, толщина которого в CP работы [2] была 200 Å.

На рис. 2 представлена зависимость низкоэнергетичного края спектров ФЛ PbS—EuS (на подложке KCl; для ФЛ CP на BaF<sub>2</sub> зависимость аналогичная). Форма спектра в этом случае была типа спектра 2 на рис. 3, т. е. бесструктурной. Видно, что с уменьшением толщины слоя PbS в CP энергия края спектра монотонно увеличивается, что подтверждает высказанное в [2] предположение о том, что немонотонный ход этой зависимости в [2] обусловлен проявлением ФЛ буферного слоя. Кривые, обозначенные E<sub>1</sub> и E<sub>2</sub>, суть положения первого

и второго уровней размерного квантования относительно края валентной зоны (в СР PbS—EuS на подложке KCl «объемная» ширина запрещенной зоны равна 260 мэВ при 80 К из-за деформации подложкой KCl и слоями EuS [2]). Отсутствие точек, лежащих ниже  $E_1$ , и хорошее совпадение для части точек с  $E_1$  говорят в пользу зонной диаграммы на рис. 2. Расположение края спектра ФЛ для ряда образцов выше  $E_1$  связано, по-видимому, с наличием в этих образцах потенциального барьера не только для электронов, но и для дырок в валентной зоне за счет искривления зон в EuS при выравнивании уровней Ферми в EuS и PbS. При этом понижение барьера в зоне проводимости не скажется на положении уровней размерного квантования, так как из расчетов следует, что высота барьеров 1.5 и 1 эВ приводит к одинаковому спектру уровней. Тот факт, что для некоторых образцов СР с одинаковой толщиной слоя PbS наблюдается разный сдвиг края спектра ФЛ, хотя эти образцы действительно являлись сверхрешетками, что определялось по структурному анализу [2], свидетельствует о том, что этот сдвиг обусловлен неидеальностью СР, а именно сильной дефектностью слоев, приводящей к малой длине экранирования и соответственно к сильному изгибу зон на расстояниях  $\approx 100 \text{ \AA}$ , и образованием размытой гетерограницы. О невысоком структурном совершенстве таких образцов СР свидетельствуют низкая интенсивность их ФЛ, а также форма спектра, в которой не наблюдается структура, соответствующая скачкообразному изменению плотности состояний в зоне проводимости. В случае размытой гетерограницы, т. е. образования в переходной области сплава  $Pb_{1-x}Eu_xS$ , эффективная ширина потенциальной ямы может уменьшаться, так как при добавлении небольшого количества Eu в PbTe, близкий по свойствам к PbS,  $E_g$  сильно возрастает:  $dE_g/dx = 5.788 \text{ эВ}$  (в области  $x < 0.05$ ) [8, 9].

Однако для ряда образцов СР PbS—EuS наблюдалась яркая, вынужденная ФЛ с выраженной структурой, типа спектров 1, 3 на рис. 3. На рис. 3 приведены спектры ФЛ одного образца PbS—EuS на подложке  $BaF_2$ , снятые с трех различных точек образца. Наличие линий в спектре ФЛ может быть объяснено рекомбинацией электронов, накапливающихся в процессе термализации у краев подзон размерного квантования, согласно [10], и дырок в валентной зоне. Разница в интенсивности и форме спектра ФЛ, снятого с различных точек образца СР (площади возбуждающего пятна  $7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ , образца  $\approx 1 \text{ см}^2$ ), говорит о различном структурном совершенстве СР по площади. Однако низкоэнергичный край спектров 1—3 совпадает, что свидетельствует о том, что положение по крайней мере первого уровня размерного квантования совпадает как для «хороших» спектров с выраженной структурой, так и для бесструктурных. Надо отметить, что для всех спектров ФЛ с выраженной структурой положение линий в спектре хорошо описывается расчетом, использующим зонную диаграмму, изображенную на рис. 2 (см. вставку). Предполагалось, что  $E_g$  PbS в СР при 80 К на подложке (100) KCl равна 260 мэВ [2], а в (111)  $BaF_2$  — 340 мэВ из-за деформации слоев PbS подложкой и слоями EuS.

5. Таким образом, из исследований ФЛ СР PbS—EuS можно заключить, что для образцов СР с большой интенсивностью ФЛ спектр соответствует предполагаемой зонной диаграмме. Наблюдаемые в ряде случаев отклонения спектра ФЛ от спектра, соответствующего этой зонной диаграмме, можно объяснить низким кристаллическим совершенством таких образцов СР. Спектр ФЛ квантово-размерных пленок PbS соответствует случаю рекомбинации сильно вырожденных двумерных электронов и дырок.

#### Список литературы

- [1] Сипатов А. Ю., Колесников И. В., Федоренко А. И., Юнович А. Э. // Тез. докл. IV Всес. конф. по физическим процессам в полупроводниковых гетероструктурах. Минск, 1986. Т. 1. С. 167—168.
- [2] Колесников И. В., Литвинов В. А., Сипатов А. Ю., Федоренко А. И., Юнович А. Э. // ЖЭТФ. 1988. Т. 95. В. 7. С. 2048—2058.
- [3] Жузе В. П., Смирнов И. А. Редкоземельные полупроводники. М., 1977. С. 5—47.
- [4] Preier H. // Appl. Phys. 1979. V. 20. P. 189—206.
- [5] Шик А. Я. // Письма ЖТФ. 1979. Т. 5. В. 14. С. 869—874.
- [6] Bauer G. // Superlat. Microstruct. 1986. V. 2. N 6. P. 531—538.

- [7] Колесников И. В., Ковалев А. Н., Сипатов А. Ю., Парамонов В. И., Федоренко А. И., Юнович А. Э. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 6. С. 960—963.
- [8] Kaost A., Harbecke B., Faymonville R., Schlegel H., Fantner E. J., Ambrosch K. E., Bauer G. // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. 2119—2143.
- [9] Groltsos W. C., Nurmikko A. V., Partin D. L. // Sol. St. Commun. 1986. V. 59. N 4. P. 183—186.
- [10] Магарилл Л. И., Романов А. А., Шик А. Я. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 3. С. 404—410.

Московский  
государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Получена 4.05.1988  
Принята к печати 18.01.1989

