# 09,12

# Фотолюминесценция гетероструктур CdTe/ZnTe с номинальными толщинами слоев CdTe от 1 до 8 монослоев, выращенных методом атомного наслаивания

© В.Ф. Агекян<sup>1</sup>, А.Ю. Серов<sup>1</sup>, Н.Г. Философов<sup>1</sup>, G. Karczewski<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия <sup>2</sup> Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland E-mail: v.agekyan@spbu.ru

Поступила в Редакцию 27 января 2020 г. В окончательной редакции 28 января 2020 г. Принята к публикации 28 января 2020 г.

Исследована люминесценция слоев CdTe с номинальной толщиной 1, 2, 4 и 8 монослоев (MC), выращенных методом атомного наслаивания в матрице ZnTe. Показано, что слои толщиной 1 и 2 MC проявляют свойства однородных слоев, в то время как слои с толщиной 4 и 8 MC являются планарными массивами квантовых точек (KT). Размеры KT и их размерная дисперсия возрастают при увеличении номинальной толщины слоя CdTe. Форма спектров возбуждения люминесценции слоя CdTe в этих образцах сильно различается. Показано, что в зависимости от энергетического расстояния между экситонными уровнями слоев CdTe и матрицы ZnTe сильно изменяется соотношение вкладов в перенос энергии экситона ZnTe и носителей заряда, не связанных в экситон.

Ключевые слова: гетероструктуры II-VI, экситоны, люминесценция, перенос энергии.

DOI: 10.21883/FTT.2020.06.49352.011

## 1. Введение

Полупроводниковые гетероструктуры, содержащие двумерные квантовые ямы (КЯ) и квантовые точки (КТ), являются в настоящее время базовыми материалами для устройств оптоэлектроники, в первую очередь, лазеров и фотодетекторов. В случае существенного различия постоянных решетки материалов, образующих гетероструктуру, на интерфейсах возникают напряжения, способные сильно влиять на строение гетероструктуры. Эта проблема особенно актуальна для тонкого слоя, встроенного в широкозонную матрицу. После нанесения определенного количества вещества в таком слое возникают неоднородности, и, как правило, формируется планарный массив КТ, имеющих значительную размерную дисперсию. Реальное строение узкозонного слоя определяет излучательные свойства гетероструктуры энергетическое положение и ширину полосы люминесценции, ее квантовый выход, кинетику и температурную зависимость, пороговый ток лазерного устройства и т.д. Преобразование однородного слоя в ансамбль КТ сопровождается релаксацией напряжений, при этом гетероструктуры становятся свободными от дислокаций.

Сведения о реальной структуре тонкого слоя, которая зависит от элементного состава гетероструктуры, номинальной толщины слоя и технологии его роста, можно получить методами электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Данные ряда работ [1–9] для гетероструктур типа II–VI, в частности, для системы CdTe/ZnTe с одной и той же номинальной толщиной узкозонного слоя, существенно различаются относительно энергетического положения и формы полосы излучения. Это свидетельствует о сильной зависимости реального строения тонкого слоя от технологических условий его формирования. Для системы CdTe/ZnTe эта проблема актуальна, в частности, в связи с интересом к KT CdTe, содержащим точно контролируемое количество магнитных ионов Mn<sup>2+</sup> [10].

В настоящей работе изучается люминесценция серии образцов CdTe/ZnTe с номинальными толщинами слоев CdTe 1, 2, 4 и 8 монослоев (MC), далее это образцы №№1, 2, 3 и 4 соответственно. Существенным моментом является то, что толстые барьерные слои ZnTe выращивались методом молекулярно-пучковой эпитаксии (MBE), а тонкие слои CdTe — методом атомного наслаивания (ALD).

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны спектры люминесценции образцов № 1-4 и спектр отражения образца № 2. На фоне интерференционных полос спектра отражения образцов № 1 и № 2 есть особенность, соответствующая экситонному резонансу слоя CdTe, которая в спектрах отражения образцов № 3 и № 4 не наблюдается вследствие сильного уширения их экситонных резонансов. Зависимость энергии и ширины полос люминесценции на полувысоте Intensity, arb. units

2.144

4

2.10

2.15

Рис. 1. Нормированные спектры люминесценции образцов № 1-4. Стрелкой показана энергия свободного экситона барьерного слоя ZnTe. Верхняя кривая — спектр отражения образца № 2. T = 5 K.

2.25

Energy, eV

2.30

2.20

2.277

3

2.340

2

2.358

2.380

2.40

2.35



Рис. 2. Энергетическое расстояние  $\Delta E$  максимумов полос люминесценции слоев CdTe от энергии свободного экситона барьерного слоя ZnTe и ширина этих полос FWHM в образцах № 1–4 (пустые и заполненные кружки соответственно). Треугольниками показаны значения FWHM полос люминесценции слоев CdTe ненапряженной гетероструктуры CdTe/CdMnTe согласно данным работы [11]. На горизонтальной оси указано число монослоев в слое CdTe. T = 5 K.

их контура (FWHM) от толщины слоя CdTe представлены на рис. 2. Видно, что при росте номинальной толщины слоя от 1 до 8 MC FWHM увеличивается на порядок. Для сравнения приведены аналогичные данные для ненапряженной структуры с KЯ CdTe/CdMnTe, где с ростом толщины KЯ, напротив, происходит быстрое сужение полосы излучения вследствие уменьшения роли флуктуаций толщины КЯ [11].

Относительные интенсивности излучения слоев CdTe в образцах №№ 1-4 соотносятся следующим образом при температуре T = 5 K и плотности мощности надбарьерного возбуждения  $P = 10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , пиковая интенсивность — 1.0:1.8:1.4:0.85, интегральная интенсивность — 1.0:3.2:8.3:10.7.

На основании этих данных с учетом номинальной толщины слоев CdTe (в технологии атомного наслаивания количество атомов кадмия точно контролируется) можно сделать следующие выводы. Резкий рост интегральной интенсивности при увеличении номинальной толщины слоя CdTe от 1 до 4 MC связан с увеличением квантового выхода люминесценции при переходе от двумерной КЯ к планарному массиву КТ. Слабое усиление люминесценции в образце №4 по сравнению с образцом № 3 можно объяснить тем, что при увеличении количества кадмия возрастают размеры КТ и усиливается их связь друг с другом. Это должно ослаблять локализацию электронного возбуждения и увеличивать вероятность безызлучательной рекомбинации. Сдвиг полосы люминесценции CdTe в сторону низких энергий при увеличении номинальной толщины слоя указывает на то, что размер и/или степень связанности КТ действительно возрастают. Это согласуется с результатами исследований открытых слоев CdTe на ZnTe методом атомно-силовой микроскопии [12,13]. Оценки, сделанные на основании данных работ [12,13], показывают, при увеличении номинальной толщины слоя CdTe от 3 до 4.5 nm степень заполнения слоя КТ увеличивается от 0.4 до 0.6. Таким образом, в низкоэнергетический сдвиг полосы излучения при росте номинальной толщины слоя CdTe могут дать вклад оба вышеуказанных фактора. Большая величина FWHM полосы излучения слоя CdTe в образце №4 свидетельствует о том, что при росте номинальной толщины слоя CdTe увеличивается не только средний размер КТ, но и их размерная дисперсия.

Мы исследовали зависимость формы полосы экситонной люминесценции CdTe от уровня оптического возбуждения Р (рис. 3). В образцах №1 и №2 сильной зависимости формы полосы от уровня возбуждения не наблюдается, что свидетельствует об однородности слоя CdTe. В образце №4 форма и FWHM контура полосы экситонной люминесценции при  $T = 5 \, {\rm K}$  и  $P = 5 \cdot 10^2 \,\mathrm{W} \cdot \mathrm{cm}^{-2}$ идентичны тем, которые наблюдаются при температуре 110 К и  $P = 20 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Когда P возрастает до  $10^4 \,\mathrm{W}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$ , экситонная полоса сильно уширяется в сторону высоких энергий. Это можно объяснить насыщением нижнего возбужденного состояния КТ и появлением излучения из более высоких состояний, а также увеличением вклада КТ малого размера. В образце №3 уширение полосы излучения при росте Р значительно слабее и имеет иной характер, можно сделать вывод, что параметры ансамблей КТ в образцах №3 и №4 существенно различаются.



Рис. 3. Спектры фотолюминесценции слоев CdTe и барьерных слоев ZnTe в образцах № 3 и № 4 при плотностях мощности возбуждения  $P = 20 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  (штриховые линии) и  $P = 1 \cdot 10^4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  (сплошные линии). Спектры нормированы по максимуму интенсивности, T = 5 K. На контур люминесценции образца № 4 налагаются интерференционные полосы слоя ZnTe.



Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции слоев CdTe в образцах № 1–4 при T = 5 К. Сплошными стрелками указаны энергии фотонов, на которых измеряется интенсивность люминесценции, штриховой стрелкой указана энергия  $E_{\text{FE}}$  свободного экситона барьерного слоя ZnTe. Сплошные вертикальные линии соответствуют энергиям  $E_{\text{FE}} \pm nE_{\text{LO}}$ , где  $E_{\text{LO}}$  — энергия LO-фонона решетки ZnTe, n — целое число.

При низком уровне возбуждения в спектре присутствуют узкие линии свободных и мелких связанных экситонов барьерного слоя ZnTe и их фононные повторения. При увеличении P барьерное излучение усиливается по сравнению с излучением слоя CdTe, узкие линии уширяются и сливаются в полосу, максимум которой 3.367 eV соответствует энергии одной из линий связанных экситонов. Обычно при увеличении P люминесценция связанных экситонов насыщается и усиливается излучение свободных экситонов. Отсутствие в нашем случае насыщения люминесценции связанных экситонов можно объяснить тем, что при оптическом возбуждении примесные центры в ZnTe переходят в такое зарядовое состояние, при котором они эффективно захватывают свободные экситоны.

939

Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) слоев СdТе в образцах № 1-4, приведенные на рис. 4, существенно отличаются друг от друга. Причиной этого является различие вкладов в перенос энергии в слои CdTe экситонов барьерного слоя ZnTe и носителей заряда, не связанных в экситоны (зонные состояния). В том случае, когда преобладает перенос через зонные состояния, в CBЛ наблюдается структура, период которой равен энергии LO фонона ZnTe  $E_{\rm LO}$ .

## Образец № 1

Энергетическое расстояние между уровнями экситонов CdTe и ZnTe близко к  $E_{\rm LO}$ . Передача энергии идет как через экситон ZnTe, так и через зонные состояния, при этом в CBЛ наблюдается фононная структура.

## Образец № 2

Энергетическое расстояние между уровнями экситонов CdTe и ZnTe в полтора раза превышает  $E_{\rm LO}$ . В этом случае передача энергии через экситон ZnTe затруднена, слой CdTe заселяется через зонные состояния, и в CBЛ образца № 2 наблюдается наиболее четкая фононная структура.

#### Образец № 3

Энергетическое расстояние между уровнями экситонов CdTe и ZnTe равно 4  $E_{\rm LO}$ . Передача энергии происходит, в основном, через экситон ZnTe, ему соответствует максимум в CBЛ, фононная структура не наблюдается.

## Образец № 4

Энергетическое расстояние между уровнями экситонов CdTe и ZnTe велико, в CBЛ CdTe экситон ZnTe не проявляется, заселение слоя CdTe происходит через зонные состояния, интенсивность CBЛ резко падает на краю межзонного поглощения ZnTe. Малость вклада экситона ZnTe в передачу энергии подтверждается тем, что в СВЛ СdТе наблюдаются минимумы, которым соответствуют энергии, превышающие энергию экситона ZnTe на целое число  $E_{LO}$ .

# 3. Выводы

Спектры люминесценции слоев CdTe, выращенных методом атомного наслаивания в матрице ZnTe, свидетельствуют о том, что слои с номинальной толщиной 1 и 2MC проявляют свойства, характерные для однородных слоев, а слои с номинальной толщиной 4 и 8 MC являются планарными массивами KT. Средний размер KT и их размерная дисперсия возрастают при увеличении номинальной толщины слоя CdTe. Вид CBЛ слоя CdTe зависит от соотношения вкладов в перенос энергии экситона ZnTe и носителей заряда, не связанных в экситон.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке научной темы СПбГУ INI 2019 id 36463378 с использованием оборудования Научного парка СПбГУ и гранта 2018/30/M/ST3/00276 National Science Center (Poland).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# Список литературы

- [1] V.S. Bagaev, V.V. Zaytsev, V.V. Kalinin, S.R. Oktyabrskii, A.F. Plotnikov. Solid State Commun. **88**, 777 (1993).
- [2] G. Karczewski, S. Mackowski, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, J. Kossut. Appl. Phys. Lett. 74, 3011 (1999).
- [3] C. Vargas-Hernández, O. de Melo, I. Hernández-Calderón. Phys. Status Solidi B **230**, 331 (2002).
- [4] A.M. Kapitonov, U. Woggon, D. Kayser, D. Hommel, T. Itoh. J. Lumin. 112, 177 (2005).
- [5] J.S. Kim, H.M. Kim, H.L. Park, J.C. Choi. Solid State Commun. 137, 115 (2006)
- [6] T. Kryshtab, J.A. Andraca, L.V. Borkovska, N.O. Korsunska, Ye.F. Venger, Yu.G. Sadofyev. Microlectron. J. 39, 418 (2007).
- [7] A. Alfaro-Martinez, I. Hernández-Calderón. Microelectron. J. 39, 594 (2008).
- [8] M. Eremenko, G. Budkin, A. Reznitski. JETP **124**, 740 (2017).
- [9] V. Agekyan, M. Chukeev, G. Karczewski, A. Serov, N. Filosofov, A. Reznitski. Semicond. 53, 2060 (2019).
- [10] K. Sawicki, F.K. Malinowski, K. Galkowski, T. Jakubczyk, P. Kossacki, W. Pacuski, J. Suffczinski. Appl. Phys. Lett. 106, 012101 (2015).
- [11] D.R. Yakovlev, I.N. Uraltsev, W. Ossau, G. Landwehr, R.N. Bicknell-Tassius, A. Waag, S. Schmeusser. Surf. Sci. 263, 485 (1992).
- [12] S.H. Jin, S.H. Kim, J.C. Choi, H.S. Lee. J. Nanosci. Nanotechnology 17, 4132 (2017).
- [13] Y.S. No, T.W. Kim, H.S. Lee, H.L. Park. Appl. Surf. Sci. 243, 143 (2005).

Редактор К.В. Емцев