

03,09,12

Фотолюминесценция гетероструктур с ультратонкими квантовыми ямами CdTe/ZnTe

© Н.Г. Философов¹, А.Ю. Серов¹, G. Karczewski², В.Ф. Агеян¹, Н. Mariette³, В.П. Кочерешко^{4,¶}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

³ Institut Neel CNRS, Grenoble, France

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: Vladimir.Kochereshko@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 марта 2020 г.

В окончательной редакции 26 марта 2020 г.

Принята к публикации 2 апреля 2020 г.

Исследованы гетероструктуры CdTe/ZnTe с ультратонкими квантовыми ямами. В спектрах наблюдались линии легкого и тяжелого экситонов, привязанных к слоям CdTe. Обнаружено, что интенсивность фотолюминесценции легкого экситона сравнима с интенсивностью люминесценции тяжелого экситона. Температурные сдвиги этих линий не совпадали, и линии пересекались при температуре 65 К. Проведенные оценки энергии и волновых функций экситонных состояний позволил уточнить некоторые зонные параметры и параметры экситонов в таких структурах.

Ключевые слова: квантовые ямы, экситоны, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/FTT.2020.09.49771.30H

1. Введение

Полупроводниковые соединения A_2B_6 , в частности CdTe и ZnTe, часто используются для фундаментальных исследований как модельный объект. Их использование для приборных приложений незначительно из-за быстрой деградации. При этом они часто обладают высоким структурным совершенством и уникальными оптическими свойствами. Было бы заманчиво найти возможности для их более широкого практического использования.

Одна из причин, сдерживающих практическое применение гетероструктур на основе этих соединений, заключается в заметном рассогласовании кристаллических решеток. В результате на интерфейсах возникают механические напряжения, приводящие в итоге к деградации структуры. Этого недостатка лишены гетероструктуры с ультратонкими квантовыми ямами, в которых решетки „подстраиваются“ друг к другу [1]. Однако из-за рассогласования решеток величина разрыва зон известна лишь приближенно. Так, разброс опубликованных данных по величине разрыва зон в валентной зоне гетероструктур CdTe/ZnTe достигает $\pm 10\%$ от общего разрыва зон [2]. Еще хуже обстоит дело со структурами, содержащими ультратонкие (до моноатомных) слои. Для таких структур само понятие разрыва зон становится расплывчатым [3].

Разрыв зон складывается из химического разрыва зон, который определяется химическим строением интерфейса, и деформационного разрыва зон, который связан

с упругой энергией на интерфейсе контактирующих материалов. В соответствии с правилом „общего аниона/катиона“ в структурах с общим анионом разрыв зон в валентной зоне должен быть мал. Деформация может дополнительно уменьшить разрыв зон и даже привести к образованию структуры типа-II для дырок. В этом случае главным для квантования движения дырки становится ее кулоновское взаимодействие с электроном.

В настоящей работе проведено детальное экспериментальное исследование спектров фотолюминесценции структур CdTe/ZnTe с ультратонкими квантовыми ямами. В результате удалось уточнить величины разрыва в валентной зоне для таких структур и уточнить некоторые параметры экситонов.

2. Эксперимент

В работе исследовались образцы, представляющие собой слои ZnTe толщиной в несколько десятков микрон. Примерно в центре образца вместо двух монослоев атомов Zn были вставлены два монослоя атомов Cd на расстоянии пяти моноатомных слоев ($\sim 15 \text{ \AA}$) друг от друга. Слои ZnTe были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках (001) GaAs, монослои Cd формировались методом атомного насаивания. Моноатомные слои CdTe создают для носителей две туннельно связанные дельтаобразные квантовые ямы в матрице ZnTe.

Регистрировались спектры отражения и фотолуминесценции (ФЛ) при температурах от 5 до 100 К и при разных интенсивностях оптического возбуждения от 1 до 80 W/cm². Спектры ФЛ возбуждались лазерами с длиной волны 442 nm с максимальной интенсивностью излучения 80 W/cm² для надбарьерного возбуждения и с длиной волны 532 nm для подбарьерного возбуждения. Спектры регистрировались с помощью монохроматора МДР-206-2, оснащенного фотоумножителем.

На рис. 1 представлены спектр отражения и спектр ФЛ при температуре 5 К. Особенность в спектре отражения на энергии 2.28 eV совпадает с линиями ФЛ, что указывает на то, что эти линии связаны с собственными экситонными состояниями в двойных квантовых ямах CdTe. Мы считаем, что линия ФЛ на энергии 2.31 eV связана с возбужденным состоянием экситона. При слабом оптическом возбуждении на энергии 2.255 eV наблюдается широкая полоса, связанная с донорно акцепторной рекомбинацией.

При температуре 5 К в спектре ФЛ на энергии 2.28 eV наблюдался дублет линий шириной около 6 meV каждая, расщепленных примерно на такую же величину. При предельно слабом надбарьерном возбуждении (~ 1 W/cm²) интегральные интенсивности коротковолновой и длинноволновой компонент дублета были одинаковы. С ростом интенсивности оптического возбуждения происходила „перекатка“ интенсивности ФЛ от коротковолновой линии в длинноволновую, и при уровне накачки 60 W/cm² интенсивность длинноволновой компоненты превышала интенсивность коротковолновой в два раза (рис. 2). При слабом подбарьерном возбуждении (~ 20 W/cm²) интенсивность длинноволновой компоненты дублета была всего лишь на 20%

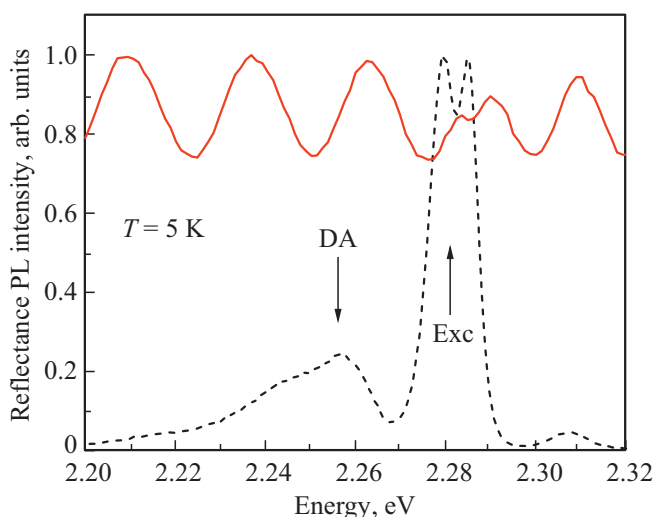


Рис. 1. Спектр фотолуминесценции исследуемой структуры (штриховая кривая), полученный при оптическом возбуждении с интенсивностью 60 mW/cm² и спектр отражения, (сплошная кривая), $T = 5$ К. Стрелками отмечено положение экситонных пиков в двойной квантовой яме (E_{xc}) и полоса рекомбинации донорно-акцепторных пар (DA).

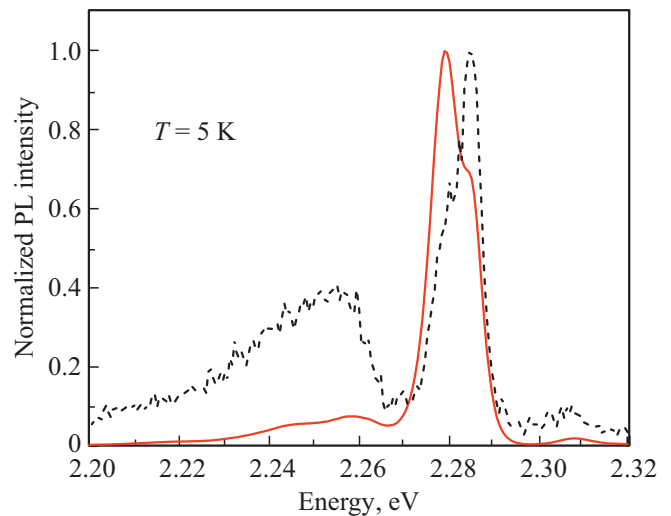


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции при надбарьерном возбуждении (442 nm) с интенсивностью 80 W/cm² (сплошная кривая) и 1 W/cm² (штриховая кривая).

меньше интенсивности коротковолновой компоненты. При сильном возбуждении (~ 80 W/cm²) интенсивности компонент дублета выровнялись. В обоих случаях с ростом „накачки“ максимум ФЛ как бы смещался в длинноволновую сторону (рис. 2). Такое поведение выглядит необычным, как правило, с ростом „накачки“ благодаря заполнению локализованных состояний происходит перераспределение интенсивности в пользу коротковолновых компонент, то есть происходит „голубой“ сдвиг всего спектра. Различие подбарьерного и надбарьерного возбуждения связано с тем, что надбарьерное возбуждение приводит к перезарядке примесей, которая может изменить потенциал, локализуя носители, и повлиять на интенсивность линий ФЛ. При подбарьерном возбуждении этого не происходит.

Необычное поведение спектров ФЛ наблюдалось и при изменении температуры. С ростом температуры весь спектр в целом, как и ожидалось, смещался в длинноволновую сторону. Однако, коротковолновая компонента дублета смещалась быстрее длинноволновой. В результате температурные зависимости энергетического положения этих линий пересекались при температуре 65 К. В области пересечения наблюдалось немонотонное поведение энергетического положения линий и их интенсивностей (рис. 3). Оказалось, что температурные зависимости энергий коротковолновой и длинноволновой компонент совпадают с температурными зависимостями ширины запрещенных зон ZnTe и CdTe соответственно [4]. Это указывает на то, что коротковолновая компонента связана со слоями ZnTe а длинноволновая со слоями CdTe.

Суммарная интенсивность этих линий падала с ростом температуры, при этом интенсивность перераспределялась от коротковолновой компоненты дублета к

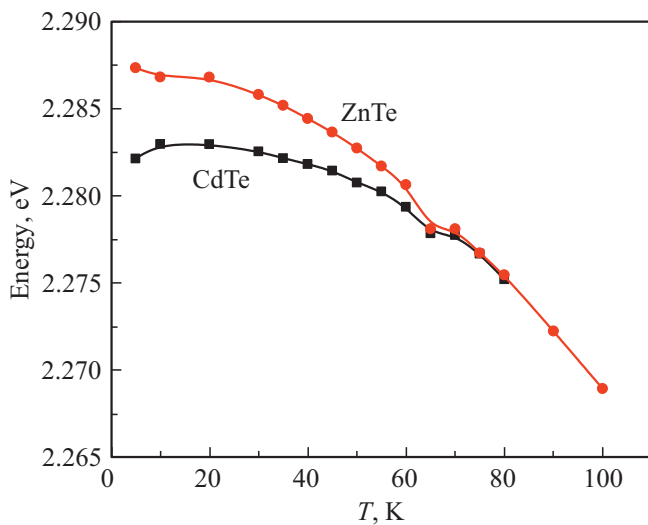


Рис. 3. Температурная зависимость энергетического положения максимумов линий тяжелого и легкого экситонов, полученная при интенсивности оптического возбуждения $\sim 60 \text{ W/cm}^2$.

длинноволновой. При этом ширина линий слабо менялась с ростом температуры.

Различие в температурных зависимостях положения этих линий указывает на то, что длинноволновая и коротковолновая компоненты дублета имеют разную природу. При этом самые простые оценки показывают, что это не могут быть симметричное и антисимметричное состояния экситона в двойной квантовой яме, так как расстояние между этими линиями слишком мало. Мы считаем, что коротковолновая компонента связана с легким экситоном, а длинноволновая — с тяжелым экситоном. (Тяжелой дыркой мы называем дырку, имеющую большую массу перпендикулярно слоям квантовой ямы, параллельно слоям она имеет малую массу.) В данной структуре расщепление легкого и тяжелого экситонов может происходить не только благодаря квантованию, но и вследствие механических напряжений. При этом, часто в структурах CdTe/ZnTe легкий экситон из слоев CdTe вытесняется в слои ZnTe [5]. По этой причине энергии соответствующих линий и могут иметь разную температурную зависимость.

Для проверки этого были сняты спектры ФЛ от торца структуры. Правила отбора в квантовых ямах таковы [6], что оптические переходы с участием тяжелого экситона поляризованы в плоскости ямы, а переходы с участием легкого экситона имеют компоненты в обеих поляризациях.

В таком случае в спектре ФЛ, снятом из торца образца, в поляризации перпендикулярной плоскости ямы мы должны были бы видеть только линию легкого экситона. Однако, оказалось, что волноводный эффект настолько силен, что сигнал ФЛ с поляризацией вдоль слоя был на порядок больше, чем в перпендикулярной

поляризации. Тем не менее, нормированный на максимум спектр показал, что в поляризации, перпендикулярной плоскости слоя, интенсивности обеих линий дублета были одинаковы. То есть, излучение тяжелого экситона выходит из образца на порядок „лучше“, иначе в этой поляризации он не был бы виден. Это отчасти подтверждает нашу интерпретацию коротковолновой линии как линии легкого экситона, а длинноволновой линии как линии тяжелого экситона.

Однако эти качественные рассуждения не дают ответа на вопрос о точном энергетическом положении линий легкого и тяжелого экситонов и интенсивностях этих линий в спектрах ФЛ. Проблема состоит в том, что блоховские функции легкой и тяжелой дырки таковы, что для света, поляризованного вдоль слоев, вероятность перехода из подзоны легких дырок в зону проводимости в три раза меньше вероятности перехода из подзоны тяжелых дырок. В наших же спектрах интенсивности этих линий были примерно одинаковы.

3. Теория

Проведем оценку положения линий легкого и тяжелого экситона в данной структуре. Постоянные решетки ZnTe и CdTe различаются на величину $\sim 7.8\%$. В результате, помимо потенциала, связанного с так называемым „химическим“ разрывом зон, на носители действует потенциал, связанный с механическими напряжениями. Величины химического разрыва зон известны очень приблизительно. Особенно это относится к монослойным квантовым ямам, где применимость приближения эффективной массы сомнительна и, следовательно, само понятие разрыва зон является недостаточно ясно определенным. Однако, очень часто метод эффективной массы дает правильные результаты и в этом случае.

Величина полного химического разрыва зон равна разности ширин запрещенных зон ZnTe и CdTe: $\Delta E = E_g^{\text{ZnTe}} - E_g^{\text{CdTe}} = 0.78 \text{ eV}$. Эта величина делится между зоной проводимости и валентной зоной. По поводу пропорции деления разрыва зон было много дискуссий и специальных измерений [7,8], однако вопрос все еще остается открытым. Более того, все существующие измерения разрыва зон проводились на достаточно толстых квантовых ямах, а эта величина может сильно отличаться для монослойных включений. Кроме того, обычно использовались не бинарные гетероструктуры, а структуры на основе твердых растворов CdZnTe. В данной работе мы, как и другие авторы [9], будем считать, что разрыв в зоне проводимости много больше разрыва в валентной зоне ($\Delta E_c \gg \Delta E_v$), и уточним эту пропорцию, основываясь на полученных нами экспериментальных данных.

Так как буферный слой и барьерные слои имеют большую толщину, можно считать, что механические напряжения в них отрелаксировали, эти слои ненапряжены и все механические напряжения сосредоточены в

Таблица 1. Деформационные потенциалы и упругие постоянные CdTe

S_{11}	S_{12}	S_{44}	a , eV	b , eV	σ
3.581	-1.394	5.5	-3.85	-1.20	0.9358

Таблица 2. Деформационный разрыв зон в структуре CdTe/ZnTe

δE_c	δE_{hh}	δE_{lh}
-150 meV	-20 meV	+160 meV

ямах. Деформационные разрывы зон можно рассчитать по формулам [10,11]:

$$\begin{aligned}\delta E_c &= 2a_c(S_{11} + 2S_{12})\sigma, \\ \delta E_{hh} &= 2a_v(S_{11} + 2S_{12})\sigma + b(S_{11} - S_{12})\sigma, \\ \delta E_{lh} &= 2a_v(S_{11} + 2S_{12})\sigma - b(S_{11} - S_{12})\sigma.\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь δE_c — деформационный разрыв в зоне проводимости, δE_{hh} — деформационный разрыв в зоне тяжелых дырок, δE_{lh} — деформационный разрыв в зоне легких дырок, a_c и a_v — гидростатические деформационные потенциалы в зоне проводимости и в валентной зоне, b — деформационный потенциал одноосной деформации, $S_{ij} \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ — элементы тензора упругих постоянных, $\sigma = \frac{\varepsilon}{(S_{11} + S_{12})}$ — механическое напряжение вдоль оси структуры, $\varepsilon = \frac{a_j^L - a_i^L}{a_i^L}$ — деформация вдоль оси структуры.

Для деформационных потенциалов справедливы соотношения [11]: $a = a_c - a_v$, $\frac{a_c}{a_v} = -2$. Деформационные потенциалы и упругие постоянные CdTe приведены в табл. 1.

Пользуясь формулой (1), можем рассчитать деформационные разрывы зон. Эти значения приведены в табл. 2.

Деформационный разрыв зон суммируется с химическим разрывом зон, в результате получаем суммарный разрыв в зоне проводимости.

Важной характеристикой является мощность потенциала, вызванного разрывом зон. Мощность потенциала примерно равна произведению разрыва зон на постоянную решетки. Таким образом, мощность δ потенциала для электрона $\gamma = 3.9 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$, мощность δ потенциала для дырки $\eta = 0.13 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$.

4. Обсуждение результатов

В наших структурах потенциал для электрона является узким и глубоким. Однако, несмотря на то, что энергия квантования электрона в таком потенциале

составляет нескольких сотен meV, глубина проникновения волновой функции электрона в барьеры достигает $1/d \approx 20 \text{ \AA}$ из-за малой массы электрона. Это величина того же порядка, что и расстояние между ямами, то есть ямы связаны друг с другом общей волновой функцией электрона и должны рассматриваться как единое целое. Нижнее по энергии состояние является четным по отношению к отражению в плоскости, проходящей через середину расстояния между ямами. Верхнее по энергии состояние должно быть нечетным, но в нашем случае оно отсутствует (уходит выше барьеров).

Мощность δ потенциала тяжелой дырки примерно в 10 раз меньше мощности δ -потенциала электрона, и следовательно, ее энергия квантования должна быть еще меньше. При этом масса дырки для движения перпендикулярно слоям в 8 раз больше массы электрона. В результате глубина проникновения волновой функции тяжелой дырки в барьеры достигает $1/d \approx 70 \text{ \AA}$.

Для легкой дырки из-за механических напряжений реализуется структура типа-II — дырка вытесняется в слой ZnTe, заключенные между δ -образными барьерами CdTe высотой порядка 150 meV. Благодаря малой толщине барьеров вероятность туннелирования дырки велика, и можно было бы считать ее почти свободной в слоях ZnTe если бы не было кулоновского взаимодействия с электроном.

Таким образом, главным фактором, определяющим уровни энергии и волновые функции дырок в нашей структуре, является их кулоновское взаимодействие с электроном. При этом энергия и волновые функции электрона определяются главным образом его квантованием в двойной δ образной яме, так как энергия квантования электрона во много раз превосходит его энергию взаимодействия с дыркой.

Как следует из гамильтониана Латтинжера, при квантовании в яме тяжелая дырка имеет малую массу в плоскости квантовой ямы и наоборот, легкая дырка имеет большую массу в плоскости ямы. В результате боровский радиус легкого экситона в двумерном приближении \tilde{a}_v оказывается примерно в 1.5–1.7 раза меньше, чем боровский радиус тяжелого экситона. Следовательно, и энергия связи легкого экситона в 2D-приближении в 1.7 раза больше энергии связи тяжелого экситона. Полная энергия связи экситона в нашем приближении складывается из энергии связи двумерного экситона и энергии связи дырки в среднем поле электрона в направлении оси z .

Сила осциллятора 2D-экситона [12] обратно пропорциональна квадрату его боровского радиуса в плоскости и пропорциональна квадрату интеграла перекрытия волновых функций электрона и дырки вдоль оси z .

Оказалось, что интеграл перекрытия вдоль оси z для электрона с легкой дыркой примерно равен интегралу перекрытия электрона с тяжелой дыркой. Большой интеграл перекрытия обусловлен тем, что энергия легкой дырки в δ -образных барьерах выше ее энергии в промежуток меду ними. Она как бы „втягивается“ в область

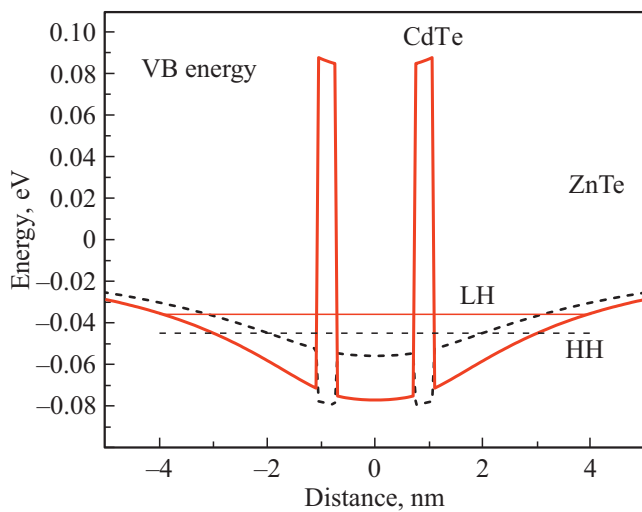


Рис. 4. Расчет эффективного потенциала вдоль оси z для дырок, создаваемого электроном. Потенциал для тяжелой дырки — штриховая линия, потенциал легкой дырки — сплошная линия. Тонкими линиями HH и LH обозначены уровни энергии тяжелых и легких дырок в эффективном потенциале.

между ямами, благодаря отталкивающему характеру δ -потенциала. Тяжелая дырка, наоборот, „выталкивается“ в барьеры из области кулоновского поля электрона притягивающим δ -потенциалом, так как ее энергия в δ -образных барьерах ниже ее энергии между барьерами (рис. 4). В результате, несмотря на то что межзонный матричный элемент дипольного момента оптического перехода для тяжелой дырки в 3 раза больше, чем для легкой, сила осциллятора легкого экситона оказалась сравнимой с силой осциллятора тяжелого экситона благодаря большему перекрытию волновых функций, как это и наблюдается в эксперименте.

Надбарьерное возбуждение в отличие от подбарьерного приводит к перезарядке примесных центров в слоях ZnTe. Поле заряженных примесей может изменить потенциал дырок в валентной зоне. Это в свою очередь, может привести к изменению перекрытия волновых функций дырок с волновой функцией электрона и, в результате, к перераспределению интенсивности линий легких и тяжелых экситонов.

Уровни энергии и волновые функции тяжелого и легкого экситона рассчитывались путем численного решения уравнения Шредингера для экситона методом сеток. Расчетная энергия легкого и тяжелого экситонов зависела от мощности потенциала в валентной зоне, а следовательно, и от величины разрыва зон. Подбирая величину разрыва зон в расчете, мы добивались наилучшего совпадения расчетных и экспериментально измеренных энергий легкого и тяжелого экситонов. В результате находилась величина полного разрыва зон в валентной зоне. Зная величину полного и деформационного разрыва зон, можно определить величину химического разрыва зон в валентной зоне в системе CdTe/ZnTe кото-

рая оказалась ~ 10 meV. Из расчета волновых функций было получено, что сила осциллятора легкого экситона в нашей структуре равна силе осциллятора тяжелого экситона с точностью до 15%. Энергия связи легкого экситона оказалась даже несколько больше энергии связи тяжелого экситона.

5. Заключение

В работе исследованы спектры отражения и фотолюминесценции структуры CdTe/ZnTe с двойными δ -образными квантовыми ямами. В спектрах фотолюминесценции идентифицированы линии тяжелого и легкого экситонов. Эти линии имеют разные температурные зависимости, что указывает на то, что тяжелый экситон связан со слоями CdTe, а легкий со слоями ZnTe. Интенсивности линий фотолюминесценции тяжелого и легкого экситонов оказались примерно одинаковыми, что указывает на то, что перекрытие волновых функций легкой дырки и электрона заметно больше, чем перекрытие волновых функций тяжелой дырки и электрона. Расчет энергетических уровней и волновых функций тяжелого и легкого экситонов подтверждает предложенную интерпретацию линий. По результатам подгонки расчета к эксперименту установлена величина химического разрыва зон в валентной зоне для монослойных включений CdTe в ZnTe, которая оказалось равной 2% от общего химического разрыва зон.

Финансирование работы

При выполнении работы ВФА, НГФ и АЮС использовалось оборудование научного парка СПбГУ в рамках проекта INI_2019, ID: 37688845. Участие в работе ГК частично поддержано Национальным научным центром (гранты № 2017/25/B/ST3/02966 и 2018/30/M/ST3/00276).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Mathieu, J. Allegre, A. Chatt, P. Lefebvre, J.P. Faurie. Phys. Rev. B **38**, 11, 7740 (1988).
- [2] D.J. Dunstan, A.D. Prins, B. Gil, J.P. Faurie. Phys. Rev. B **44**, 8, 4017 (1991).
- [3] C. Priester, G. Allan, M. Lannoo. J. Phys. Colloques **48**, C5-203-C5-206 (1987).
- [4] R. Passler, E. Griebel, H. Riepl, G. Lautner, S. Bauer, H. Preis, W. Gebhardt, B. Budam, D.J. As, D. Schikora, K. Lischka, K. Papagelis, S. Ves. J. Appl. Phys. **86**, 8, 4403 (1999).
- [5] H. Tuffigo, N. Magnea, H. Mariette, A. Wasiela, Y. Merle d'Aubigne. Phys. Rev. B **43**, 8, 14629 (1991).

- [6] E.L. Ivchenko. Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures. Alpha Science Int., Harrow, UK (2005).
- [7] E. Deleporte, J.M. Berroir, C. Delalande, N. Magnea, H. Mariette, J. Allegre, J. Calatayud. Phys. Rev. B **45**, 11, R6305 (1992).
- [8] С.В. Зайцев, И.В. Седова, С.В. Сорокин, С.В. Иванов. Письма в ЖЭТФ **88**, 12, 922 (2008).
- [9] В.И. Козловский, В.Г. Литвинов, Ю.Г. Садофьев. ФТП **34**, 8, 998 (2000).
- [10] H. Mariette, F. Dal'bo, N. Magnea, G. Lentz, H. Tuffigo. Phys. Rev. B **38**, 17, 12443 (1988).
- [11] P. Peyla, Y. Merle d'Aubigne, A. Wasiella, R. Romestain, H. Mariette, M.D. Sturge, N. Magnea, H. Tuffigo. Phys. Rev. B **46**, 3, 1557 (1992).
- [12] J. Feldmann, G. Peter, E.O. Gobel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, R.J. Elliott. Phys. Rev. Lett. **59**, 2237 (1987).

Редактор Д.В. Жуманов