

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОК ZnTe, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ДВУМЯ ТИПАМИ ИЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

© В.С.Багаев, В.В.Зайцев, В.В.Калинин,* Е.Е.Онищенко

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

*Институт физики полупроводников Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия
(Поступила в Редакцию 22 ноября 1995 г.)

Исследованы температурные зависимости спектров излучения ярких красной полосы и желтой линии пленок ZnTe, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Показано, что излучение обусловлено соответственно экситонно-примесным комплексом (ЭПК) на кислороде и экситоном, локализованным тремя δ -легированными Cd слоями. Проведен анализ общих черт и отличий, характеризующих люминесценцию, которая определяется этими двумя типами локализованных экситонных состояний. Обнаружено существенное отличие в поведении спектров излучения ЭПК на O_{Te} в пленках и в объемных кристаллах.

1. Известно, что введение изовалентных примесей в полупроводники приводит в ряде случаев к возникновению центров эффективной излучательной рекомбинации [1-4]. Примером такого центра в ZnTe является кислород, который, встраиваясь в подрешетку атомов Te, приводит к появлению яркой красной полосы свечения, обусловленной излучением экситона, локализованного на O_{Te} [4]. С другой стороны, при однородном по объему замещении атомов Zn на изовалентные атомы Cd имеет место образование полупроводникового сплава $Cd_xZn_{1-x}Te$, в котором локализованных экситонных состояний не возникает [5]. В то же самое время, как было показано в [6,7], δ -легирование ZnTe атомами Cd методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МОЭ) приводит к появлению ярких линий излучения, обусловленных возникновением новых локализованных состояний. В данной работе приводятся результаты исследований температурных зависимостей спектров красной полосы (в дальнейшем обозначаемой L_1) и желтой линии (L_2), обусловленных соответственно экситонно-примесным комплексом (ЭПК) на кислороде и экситоном, локализованным тремя δ -легированными Cd слоями [7], а также описана методика их получения.

2. Измерение спектров фотолюминесценции проводилось в интервале температур 5-80 К на двойном монохроматоре с разрешением 0.5 Å. Образцы возбуждались аргоновым лазером ILA-120, работающим в режиме генерации отдельных линий.

δ -легирование ZnTe атомами Cd (или, другими словами, введение атомов Cd в плоскость z , где z — координата в направлении роста)

осуществлялось путем роста методом МЛЭ на поверхности ZnTe монослойных островков $\text{Cd}_{0,87}\text{Zn}_{0,13}\text{Te}$. Пленки ZnTe толщиной $1.5 \mu\text{m}$ выращивались на подложках GaAs (001), подвергнутых до помещения в камеру роста стандартной химической обработке и отжигу в камере при 580°C для удаления окислов с поверхности. Рост пленок ZnTe проводился из двух источников (Zn и Te) при температуре 280°C . После роста пленки толщиной $1 \mu\text{m}$ температура образца повышалась до 500°C для выглаживания поверхности ZnTe, что контролировалось по дифракционной картине. После выглаживания источники Zn и Te закрывались и температура образца возвращалась к исходной. При следующем открывании заслонок Zn и Te наблюдались осцилляции интенсивности зеркального рефлекса, соответствующие послойному выращиванию пленки ZnTe. В момент, когда интенсивность очередного колебания достигала максимума, открывался источник CdTe, интенсивность потока из которого была в несколько раз выше интенсивности потоков Zn и Te. На дифракционной картине наблюдалось резкое понижение зеркального рефлекса, что соответствовало образованию большого количества двумерных островков на поверхности пленки ZnTe. После этого источник CdTe закрывался, и доращивание слоя производилось только с использованием источников Zn и Te. После выращивания двух слоев ZnTe вновь одновременно открывался источник CdTe, и выращивался очередной слой, состоящий из островков $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$, разделенных участками ZnTe. Из измерения периодов роста слоя ZnTe и времени, в течение которого был открыт источник CdTe, было определено, что состав твердого раствора соответствует формуле $\text{Cd}_{0,87}\text{Zn}_{0,13}\text{Te}$. По описанной выше методике были выращены три идентичных субмонослоя $\text{Cd}_{0,87}\text{Zn}_{0,13}\text{Te}$, разделенные в направлении роста двумя монослоями ZnTe. Процесс эпитаксии завершился ростом слоя ZnTe толщиной 400 \AA .

3. Примесь кислорода в процессе роста специальным образом не вводилась и являлась неконтролируемой. Тем не менее интенсивность излучения L_1 -полосы была высокой (см. далее) и примерно одинаковой во всех исследованных нами структурах [8]. Отметим, что L_1 -полоса наблюдалась и в других работах, где пленки ZnTe/GaAs (001) были получены как методом МЛЭ [9], так и методом химической газовой эпитаксии из металлоорганических соединений [10]. Однако в этих работах спектры излучения измерялись при одной температуре: 1.7 [9] и 4.2 K [10]. В результате интересные особенности поведения ЭПК на O_{Te} не были обнаружены.

Следует отметить, что толщина пленок ZnTe в несколько раз превышала толщину приграничного с подложкой слоя с высокой плотностью дислокаций, образующихся вследствие большого значения параметра рассогласования f решеток GaAs и ZnTe (при температуре роста $f \approx 0.746$). О хорошем качестве пленок в активной области говорят как результаты исследований методом просвечивающей электронной микроскопии [8], так и спектры низкотемпературного краевого излучения ZnTe, в которых наблюдается достаточно интенсивное собственное излучение, обусловленное свободным экситоном.

На рис. 1, 2 приведены спектры излучения L_1 -полосы и L_2 -линии при различных температурах. Общим для них является высокая интенсивность интегрального излучения, которая при 5 K более чем на

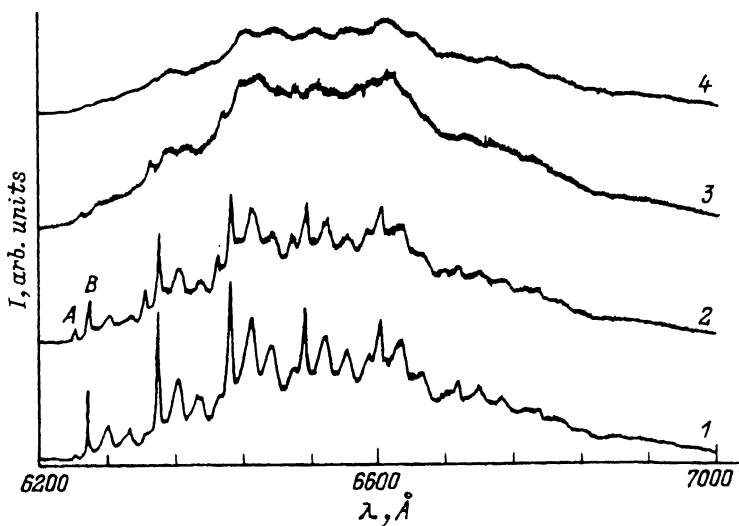


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции L_1 -полосы — ЭПК на O_{Te} — при различных температурах T .

T (K): 1 — 10, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 50.

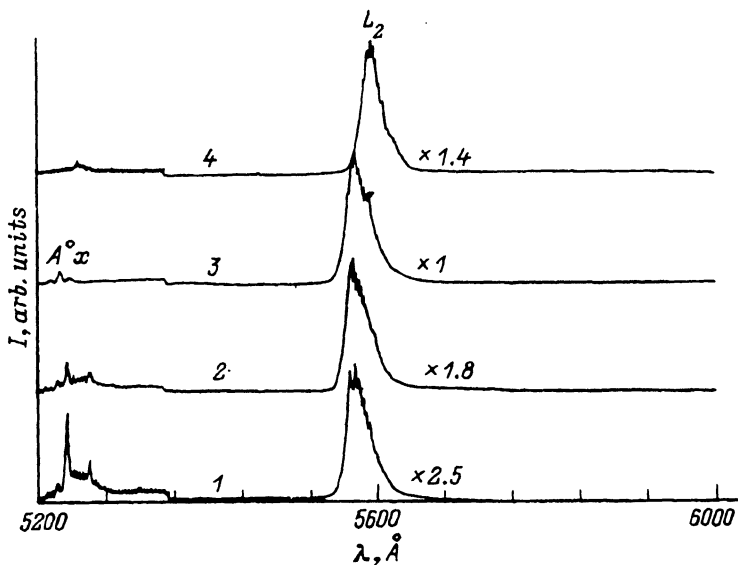


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции L_2 -линии при различных температурах T .

T (K): 1 — 5, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 75. Краевой спектр $ZnTe$ для наглядности увеличен в 5 раз.

два и три порядка соответственно превышает интенсивность наиболее яркой линии $A^0 X$ (рис. 1) в спектре краевой люминесценции $ZnTe$, обусловленной экситоном, локализованным на нейтральном акцепторе [6]. Этот факт говорит как о быстрых временах захвата, так и о высоких вероятностях излучения экситонов, локализованных тремя δ -слоями и примесью кислорода.

Хорошо известно [11,12], что мелкие ЭПК, подобные A^0X в $ZnTe$, также характеризуются малыми временами захвата и большими силами осциллятора, однако в этом случае большую вероятность имеет безызлучательный оже-процесс, при котором энергия экситона передается третьей частице (дырке). В случае L_1 -полосы и L_2 -линии вследствие отсутствия третьей частицы этот процесс исключен, благодаря чему наблюдается высокий выход люминесценции.

Прежде чем перейти к более детальному обсуждению спектров излучения L_1 -полосы и L_2 -линии, приведем вкратце результаты работ [1-4,13,14], посвященных исследованию ЭПК на O_{Te} в объемных кристаллах $ZnTe$. Заметим, что в целом полученные нами результаты на пленках совпадают с приведенными в этих работах, хотя есть ряд отличий, проявляющихся в значительно большей величине расщепления бесфононной линии и в температурном изменении спектров излучения.

Излучательные процессы ЭПК на O_{Te} определяются двумя бесфононными линиями и их фононными повторениями. Дублетная структура бесфононной линии обусловлена $j-j$ -взаимодействием электрона ($j = 1/2$) и дырки ($j = 3/2$), в результате чего возможны два состояния экситона с полным моментом: $J = 1$ ($|A\rangle$) и 2 ($|B\rangle$). Оптический переход из состояния $|A\rangle$ (A -линия) является разрешенным, а из $|B\rangle$ (B -линия) — запрещенным, вероятность излучения из него определяется степенью смешивания с $|A\rangle$, обусловленной остаточными напряжениями, нарушающими локальную кристаллическую симметрию. В объемных кристаллах A -линии соответствует квант 1.985 eV , а B -линия смещена в сторону меньших энергий на величину $\Delta \approx 1.5\text{ meV}$. Интенсивности A - и B -линий (I_1 и I_2) определяются как вероятностями излучений W_1 и W_2 , так и температурой T : $I_1/I_2 = (W_1/W_2) \exp(-\Delta/kT)$. Широкая длинноволновая часть спектра обусловлена фононными повторениями A и B , наиболее интенсивными из которых являются линии с испусканием различного числа LO -фононов с энергией 26.1 meV .

Одно из отличий наших результатов состоит в том, что величина расщепления бесфононной линии $\Delta \approx 5.1\text{ meV}$ более чем в 3 раза превышает Δ в объемных кристаллах. При этом энергия A -линии совпадает с объемным значением. Вследствие увеличения Δ изменение спектров с температурой отличается от того, которое имеет место в объемном $ZnTe$ [2]: при $T = 1.7\text{ K}$ излучение определяется исключительно нижним состоянием $|B\rangle$, а при $T = 20\text{ K}$ — верхним ($|A\rangle$). В пленках, как видно из рис. 1, B -линия и ее повторения видны при всех температурах. Этот факт указывает на то, что степень смешивания состояний $|A\rangle$ и $|B\rangle$ в пленках более высокая. Интересно отметить, что это имеет место, несмотря на значительно большую величину Δ . Как увеличение Δ , так и увеличение вероятности оптического перехода из состояния $|B\rangle$ обусловлены, по-видимому, напряжениями, которые могут быть следствием разницы температурных коэффициентов пленки и подложки [15] и возникать при охлаждении образцов от температуры роста до гелиевого диапазоне температур. Заметим, однако, что подобные напряжения должны быть двуосными, и линии A и B в этом случае были бы расщеплены, что не наблюдалось в эксперименте. Отметим, что увеличение Δ наблюдалось ранее [16] при высоких гидростатических давлениях в экспериментах, посвященных исследованию ЭПК, локализованного на изовалентной примеси в $GaAs$. Однако в

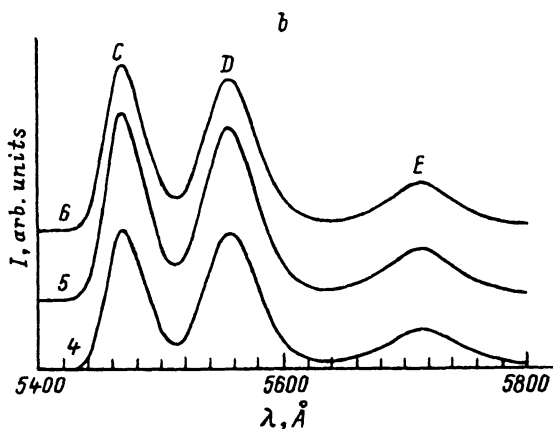
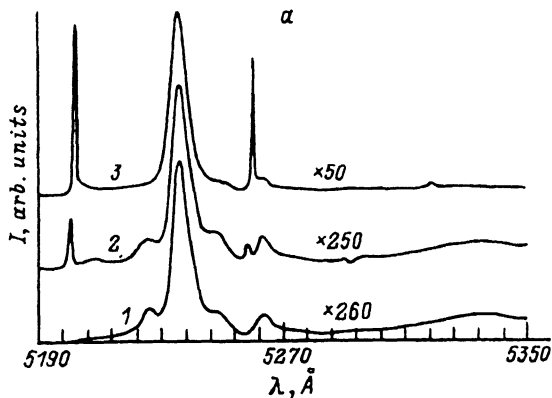


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции при 5 К структуры CdTe/ZnTe со средней толщиной CdTe 1,2, 1,6 и 2 монослоя (МС) при возбуждении квантами различной энергии аргонового лазера.

1-3 — краевые спектры ZnTe, 4-6 — спектры экситонов, локализованных на слоях CdTe с различной толщиной: C — 1,2 МС, D — 1,6 МС, E — 2 МС. Длины волн аргонового лазера (Å): 1, 4 — 4579, 2, 5 — 4880, 3, 6 — 5145. Левая и правая части рисунка показаны в одном масштабе.

этом случае оно сопровождалось изменением энергий A- и B-линий, а также увеличением энергии связи экситона на центре, что не имеет места в нашем случае. В настоящий момент у нас нет однозначного объяснения описанного выше эффекта (увеличения Δ при неизменном положении A-линии).

Квант энергии L_2 -линии при 5 К равен 2.220 eV, что примерно соответствует энергии связи экситона 0.2 eV (по отношению к энергии свободного экситона в ZnTe). Эта величина всего лишь в 2 раза меньше энергии связи экситона, локализованного на O_{Te} , так что как в полосе L_1 , так и в L_2 за эти линии отвечают глубокие экситонные состояния. Тем не менее наблюдается резкое отличие в спектральной форме излучения. Если L_1 -полосе отвечает широкий спектр (протяженность превышает 0.2 eV), обусловленный интенсивным фоновым крылом, то L_2 -линия имеет малую ширину (≈ 10 meV на полувысоте), причем в этом случае не наблюдается фоновых спутников. Столь разительное

различие в экситон-фононном взаимодействии может быть связано с существенно отличной степенью пространственной локализации электрона и дырки в случае ЭПК на O_{Te} [1-4] и примерно одинаковой их локализацией в экситоне, связанном δ -слоями. В последнем случае волновые функции электрона и дырки могут быть рассчитаны по методу, описанному в [6-8]. Анализируя температурное изменение спектров излучения L_1 -полосы и L_2 -линии, можно заметить увеличение их интегральных интенсивностей при росте температуры от 5 до 30 К. Этот факт, по-видимому, объясняется исчезновением конкурирующего механизма захвата, связанного с локализацией экситонов на нейтральном акцепторе (линия A^0X при увеличении температуры исчезает из спектра), что обусловлено отрывом экситона от примеси. Отметим, что нами не было обнаружено существенной разницы в интенсивностях L_1 -полосы и L_2 -линии при зона-зонном ($\lambda_{ex} = 4880 \text{ \AA}$) и экситонном ($\lambda_{ex} = 5145 \text{ \AA}$) механизмах [6] возбуждения ZnTe при 5 К. Этот факт может говорить о сходности механизма захвата в рассмотренных выше двух типах локализованных экситонных состояний.

Отсутствие разницы в интенсивности излучения при двух типах возбуждения обнаружено нами также и в другом случае, когда новые экситонные состояния возникают при введении в пленки ZnTe ультратонких слоев CdTe. В качестве примера на рис. 3 приведены спектры излучения структуры (при разных квантах возбуждения), на которых интенсивным линиям C , D и E соответствует излучение экситонов, локализованных слоями CdTe со средней толщиной 1.2, 1.6 и 2 монослоя соответственно. В отличие от этих спектров линии краевого излучения ZnTe, обусловленные свободным экситоном и A^0X , отличаются в 3 и 5 раз при зона-зонном и экситонном механизмах возбуждения. Подробный анализ спектров излучения этой структуры будет приведен в отдельной работе.

4. В работе представлены результаты исследования спектров излучения пленок ZnTe, обусловленных локализованными экситонами, связанными с наличием двух типов извалентных замещений: кислородного центра O_{Te} и трех δ -слоев Cd. Показано, что оба канала рекомбинации характеризуются высокой эффективностью излучения, сходством температурных зависимостей интегральных интенсивностей и механизма захвата неравновесных носителей. Обсуждается отличие в поведении спектров излучения ЭПК на O_{Te} в пленках и объемных кристаллах.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (по проекту 95-02-3586-а) и Министерством науки РФ (проект № 1-011 Межведомственной программы ФТНС).

Список литературы

- [1] Dietz R.E., Thomas D.G., Hopfield J.J. Phys. Rev. Lett. 8, 10, 391 (1962).
- [2] Hopfield J.J., Thomas D.G., Lynch R.T. Phys. Rev. Lett. 17, 6, 312 (1966).
- [3] Cuthbert J.D., Thomas D.G. Phys. Rev. 154, 3, 763 (1967).
- [4] Merz J.L. Phys. Rev. 176, 3, 96 (1968).
- [5] Neu G., Mbaye A.A., Triboulet R. Proc. of the 17th Int. Conf. on the Phys. of Semicond. San-Francisco (1984). P. 1029.
- [6] Багаев В.С., Зайцев В.В., Калинин В.В., Кузьмин В.Д., Октябрьский С.Р., Плотников А.Ф. Письма в ЖЭТФ 58, 2, 82 (1993).

- [7] Bagaev V.S., Zaitsev V.V., Kalinin V.V., Oktyabrsky S.R., Plotnikov A.F. *Solid State Commun.* **88**, 10, 777 (1993).
- [8] Багаев В.С., Зайцев В.В., Калинин В.В., Кузьмин В.Д., Октябрьский С.Р., Плотников А.Ф. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **58**, 7, 97 (1994).
- [9] Turco-Sandroff F.S., Brasil M.J.S.P., Nahori R.E., Martin R.J., Zhand Y., Skromme B.J. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 6, 688 (1991).
- [10] Ekava M., Kawakani Y., Taguchi T., Hiraki A. *J. Cryst. Growth* **93**, 4, 667 (1988).
- [11] Рашба З.И. *ФТП* **8**, 7, 1241 (1974).
- [12] Стердж М.Д. *Экситоны*. М. (1985). С. 9.
- [13] Saneau C., Schneider M., Romneluere J.F. *J. Phys. Chem. Sol.* **42**, 9, 729 (1981).
- [14] Jones E.D., Hjalmarson H.P., Norris C.B. *J. Lumin.* **31/32**, pt. 1, 436 (1984).
- [15] Kudlek G., Presser N., Gutowski J., Hingerl K., Abramof E., Sitter H. *Semicond. Sci. Technol.* **6**, 9A, A90 (1991).
- [16] Wolford D.J., Bradley J.A., Fry K., Thompson J. *Proc. of the 17th Int. Conf. on the Phys. of Semicond. San-Francisco* (1984). P. 627.