Излучение свободного и связанного экситонов в напряженных пленках ZnTe, выращенных на подложках GaAs (100)

© В.В. Зайцев, В.С. Багаев, Е.Е. Онищенко, Ю.Г. Садофьев

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

E-mail: zaitsev@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 2 августа 1999 г.

Исследованы спектры отражения и низкотемпературной фотолюминесценции пленок ZnTe, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaAs (ориентация (100), отклонение на 3° к (110)). Показано, что деформационное расщепление свободного экситона (ΔE_{ex}) не зависит от толщины пленок ZnTe в диапазоне 1–5.7 μ m и обусловлено двуосным растяжением пленки в плоскости слоя. Величина напряжений определяется в основном разницей термических коэффициентов пленки и подложки. При этом показано, что остаточные напряжения, обусловленные неполной релаксацией параметра решетки пленки к его равновесному значению при температуре роста, также вносят определенный вклад. Положение линии локализованного на нейтральном акцепторе (As) экситона хорошо описывается в рамках существующих моделей, учитывающих напряжения, величина которых вычислена на основе значения ΔE_{ex} .

Данная работа выполнена в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 98-02-16980, № 97-02-16721 и № 99-02-18161) и проекта Межведомственной программы ФТНС министерства науки РФ № 97-1045. Работа также частично поддержана грантом поддержки научных школ РФФИ (№ 96-15-96341).

ZnTe является перспективным материалом оптоэлектроники. Обладая большой шириной запрещенной зоны $(E_g = 2.26 \,\mathrm{eV}$ при 300 K), он, в частности, широко используется в качестве барьерного материала в различных низкоразмерных структурах [1-7]. Как правило, при создании этих структур ZnTe выращивается с помощью различных эпитаксиальных методов на подложках GaAs. Одной из особенностей изучаемых гетероструктур, как будет показано далее, является наличие в пленках ZnTe деформаций, обусловленных как термическими, так и остаточными напряжениями. Используемые в работе методы низкотемпературной оптической спектроскопии (спектры отражения и фотолюминесценции) позволяют, с одной стороны, исследовать влияние напряжений на различные оптические переходы, а с другой стороны, провести количественные расчеты величин тензора деформаций, а также сделать определенные выводы о природе деформаций. Описанные выше вопросы будут рассмотрены в данной работе на основе анализа оптических переходов, обусловленных свободным и локализованным на нейтральном акцепторе экситонах.

1. Эксперимент

Экспериментальные образцы были выращены на установке молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) "Катунь" после существенной доработки системы формирования молекуляных пучков и монтажа ионного манометра для контроля их эквивалентных давлений. Выращивание пленок проводили путем испарения элементов Zn и Te из разделенных источников.

После удаления естественных окислов с поверхности подложки GaAs (ориентация (100), отклонение 3° к направлению (110)) прогревом до температуры $570 \pm 10^{\circ}$ С

подложку охлаждали до температур 250-280°С, выдерживали в потоке паров цинка для предотвращения образования соединения Ga2Te3. Зарождение эпитаксиальной пленки ZnTe проводили при этих же температурах. После формирования системы стержнеобразных рефлексов на картинах дифракции быстрых электронов, возникающей при осаждении покрытия толщиной около 100 nm, температуру подложки повышали до 320-350°С и поддерживали постоянной до окончания эпитаксиального процесса. Скорость роста эпитаксиального слоя составляла 0.2 nm/s. Поддержание отношения эквивалентных давлений молекулярных пучков Te2 и Zn на уровне 2.0 обеспечивало на поверхности растущей пленки сосуществование реконструкций с $(2 \times 2) + (2 \times 1)$, что соответствовало наиболее близким к стехиометрическим условиям роста.

Измерения спектров фотолюминесценции и отражения проводились при температуре 5 К. Оптическое возбуждение производилось аргоновым лазером, работающим в режиме генерации отдельных линий. Спектр анализировался двойным монохроматором с предельным разрешением не хуже 0.01 nm. Сигнал с ФЭУ регистрировался с помощью узкополосного усилителя с синхронным детектором. Эксперимент осуществлялся с использованием системы автоматизации на базе КАМАК.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Прежде чем перейти к изложению результатов, подчеркнем, что далее, на рис. 1–3, будут приведены спектры вторичного свечения, содержащие как линии излучения, так и комбинационного рассеяния (КР), полученные при возбуждении различными квантами аргонового лазера. Это позволяет более четко выявить те особенности спектров вторичного свечения, которые обусловлены фотолюминесценцией. Естественно, что при этом в области краевого излучения ZnTe при разных квантах возбуждения будут проявляться различные линии КР [2,3]. В дальнейшем в этой работе комбинационное рассеяние рассматриваться не будет. В спектрах вторичного свечения каждая из линий КР будет обозначаться в виде nLO, где n соответствует числу испускаемых в процессе КР продольных оптических фононов.

Изложение результатов начнем с обсуждения спектров свободных экситонов в пленках ZnTe. На рис. 1-3 представлены спектры вторичного свечения пленок ZnTe толщиной 3.2 и 5.7 µm вблизи края поглощения теллурида цинка. На рис. 1 и 3 приведены также спектры отражения (СО), на которых отчетливо видны два минимума, резонансно совпадающих по энергии с линиями излучения тяжелого (X_{hh}) и легкого (X_{lh}) свободных экситонов с энергиями $E_{hh} = 2.3793$ и $E_{lh} = 2.3743 \, \text{eV}$ соответственно, причем приведенные энергии не зависят от толщины ZnTe в диапазоне от 1 до 5.7 µm (осцилляции в CO с длинноволновой стороны от X_{lh} обусловлены интерференцией света в пленке). Подобная интерпретация Х-линий основана на том, что особенность CO, связанная с X_{hh} , выражена значительно ярче, что находится в качественном согласии с выводом об относительных величинах сил осцилляторов X_{hh} и *X_{lh}* переходов в квазикубической модели [8]. Кроме того, сам факт появления особенностей в СО говорит об их экситонной природе. Расщепление свободного экситона естественно связать с наличием в пленках ZnTe напряжений, понижающих симметрию кубической решетки и соответственно приводящих к расщеплению вырожденной валентной зоны. Несмотря на очевидность и простоту приведенных выше аргументов, еще недавно существовали работы, в которых наличие напряжений в пленках ZnTe/GaAs отрицалось. Ссылки на эти статьи можно найти в [9], где, в частности, подробно проанализирован этот вопрос на основе статей 1988-1989 годов, посвященных исследованию пленок ZnTe, выращенных методами МПЭ и газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложках GaAs и GaSb.

В настоящий момент наличие деформаций доказано и в других полупроводниковых пленках группы A_2B_6 , выращенных различными эпитаксиальными методами на подложках A_3B_5 . В частности, в [10-12] исследовались гетероструктуры CdTe/GaAs, а в [13-15] — ZnSe/GaAs. Общий вывод из всех цитированных выше работ состоит в том, что напряжения в пленках зависят как от параметра несоответствия решеток $f = \Delta a/a$ пленки и подложки, так и от разницы их температурных коэффициентов расширения. Отличие состоит в том, какой вклад вносят остаточные напряжения, обусловленные неполной релаксацией параметра решетки пленки к равновесному значению при температурах роста, и как эти напряжения зависят от ее толщины.



Рис. 1. Спектры вторичного свечения (сплошная линия, $\lambda = 488.0$ nm) и отражения (точки) пленки ZnTe толщиной 3.2 μ m.



Рис. 2. Спектр вторичного свечения пленки ZnTe толщиной 5.7 μ m при $\lambda = 496.5$ nm.



Рис. 3. Спектры вторичного свечения $(1 - W = 20 \text{ W/cm}^2, \lambda = 514.5 \text{ nm}; 2 - W = 4 \text{ W/cm}^2, \lambda = 514.5 \text{ nm})$ и отражения (3) пленки ZnTe толщиной 5.7 μ m.

Используя известные выражения [8] для величины деформационного расщепления экситонов при наличии напряжений, симметричных вдоль основных направлений в плоскости пленки (тензор деформаций $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \equiv \varepsilon$)

$$\Delta E_{ex} = E_{hh} - E_{lh} = -2b \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}}\right)\varepsilon, \qquad (1)$$

и для термического выражения

$$\varepsilon_{\Delta T} = \int_{T_e}^{T_p} \left[\alpha^{\text{ZnTe}}(T) - \alpha^{\text{GaAs}}(t) \right] dT, \qquad (2)$$

можно рассчитать вклад в расщепление ΔE_{ex} экситона, обусловленный разницей термических коэффициентов расширения пленки (α^{ZnTe}) и подложки (α^{GaAs}). приведенных выше формулах: *b* — константа сдвигового деформационного потенциала [8], *C*₁₁ и *C*₁₂ — константы упругой жесткости, T_{gr} и T_{exp} — температуры роста и эксперимента соответственно, а $\Delta T = T_{gr} - T_{exp}$. Используя для $\alpha^{\text{ZnTe}}(T)$ и $\alpha^{\text{GaAs}}(T)$ данные из [16,17], а для С11 и С12 из [16] и наиболее надежное значение $b = -13 \, \text{eV}$ [9,18,19], можно показать, что экспериментальное значение ΔE_{ex} меньше $\Delta E_{ex}(\varepsilon_{\Delta t})$ примерно в 1.4 раза. Соответственно экспериментальное значение $\varepsilon = 0.9 \cdot 10^{-4}$, а термическое $\varepsilon_{\Delta T} = 1.3 \cdot 10^{-4}$. Этот факт указывает на то, что имеют место остаточные напряжения, обусловленные неполной релаксацией параметра решетки пленки к равновесному значению при температуре роста. В самом деле, поскольку параметр решетки пленки больше, чем у подложки ($f \approx 7.6\%$), то остаточные напряжения должны иметь отрицательный знак, т.е. противоположный знаку термических напряжений $(\alpha^{\text{ZnTe}}(T) > \alpha^{\text{GaAs}}(T))$. В силу этого результирующее напряжение, определяемое формулой (1), может быть меньше термических, определяемых уравнением (2).

Стоит отметить, что вычисленное по формуле (1) напряжение хорошо описывает положение каждой из экситонных линий

$$E_{hh,lh} = E_0 + \left[2a \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right) \pm b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right] \varepsilon. \quad (3)$$

В уравнении (3) знак минус соответствует тяжелому, а плюс — легкому экситону; a — гидростатический деформационный потенциал; $E_0 = 2.381 \text{ eV}$ — положение экситона в недеформированном ZnTe. Как будет показано далее, это же значение ε хорошо описывает положение линии экситона, локализованного на нейтральном акцепторе (A^0X).

Прежде чем перейти к этому вопросу, сделаем еще ряд замечаний относительно дублетной структуры X_{hh} и X_{lh} излучения свободных экситонов. Анализ литературы [20–25] (см. также дополнительные ссылки в [9]) показывает, что одновременное наличие четкой экситонной структуры как в спектрах излучения, так и в СО является скорее исключением, чем правилом. Часто выводы в работах делаются лишь на основании весьма нечетких в экситонной области спектров излучения, причем СО отсутствуют. Отметим, что даже при наличии четкой структуры в СО в излучении экситоны с большей энергией (X_{hh}) могут проявляться лишь в виде "плеча" на фоне *X_{lh}* экситонов [21]. Учитывая, что разница в энергиях X_{hh} и X_{lh} составляет примерно 5 meV, что значительно превышает kT при 5 K, ясно, что между зонами легких и тяжелых экситонов отсутствует термическое равновесие. Этим же обстоятельством объясняется одновременное проявление в излучении 2S-состояний X_{hh} и X_{lh} экситонов (рис. 2), что, кстати, свидетельствует о том, что в пределах каждой из зон полная термализация экситонов также не успевает установиться. Наличие четкого дублета в экситонном излучении при низких температурах коррелирует с теоретическим выводом об увеличении времени спиновой релаксации дырки в экситоне при увеличении деформационного расщепления ΔE_{ex} [26].

На рис. 3 приведены спектры вторичного свечения пленок ZnTe толщиной 5.7 μ m при $\lambda = 514.5$ nm и двух уровнях оптического возбуждения, отличающихся примерно в 5 раз. Уже из рис. 3 видно, что X_{hh} и X_{lh} по-разному зависят от накачки. При еще больших уровнях возбуждения X_{lh} становится доминирующей, при этом X_{hh} проявляется в виде крыла на коротковолновом краю X_{lh} (этот спектр на рисунке не показан). Повидимому, увеличение населенности X_{lh} экситонов определяется уменьшением времени спиновой релаксации дырки с ростом уровня возбуждения, что может быть обусловлено генерацией неравновесных акустических фононов. Отметим также слабое (~ 1 meV) расщепление линии X_{hh} (см. также рис. 2), которое не наблюдается на более тонких пленках ZnTe (рис. 1). Подобное расщепление, как правило, связывается с поляритонными эффектами [24,27]. Так, в [24] коротковолновая компонента *X_{hh}* приписывается верхней, а длинноволновая — нижней поляритонной ветви. В рамках поляритонной модели возможна, однако, и несколько иная точка зрения [27]. Подробнее этот вопрос обсуждаться не будет, мы упомянули об этом лишь для того, чтобы подчеркнуть, что это расщепление не связано с деформацией.

Обратим внимание, что на рис. 3 между линиями 1LO и X_{hh} видна новая линия I_x, проявляющаяся в спектрах вторичного свечения лишь при возбуждении квантом 2.4097 eV ($\lambda = 514.5 \, \text{nm}$), величина которого превышает дно зоны тяжелого экситона чуть больше чем на энергию оптического LO-фонона. Эта линия обусловлена резонансным мандельштам-бриллюэновским рассеянием света (РМБРС) с испусканием одновременно оптического и акустического фононов. Насколько нам известно, ранее РМБРС в ZnTe наблюдалось только в объемных кристаллах [28]. Подробное обсуждение линии I_x в ZnTe/GaAs выходит за рамки данной работы. Заметим лишь, что наличие в спектрах вторичного свечения РМБРС, а также излучения, обусловленного как основными, так и возбужденными состояниями тяжелого и легкого экситонов, указывает на достаточно высокое совершенство пленок ZnTe.

Перейдем теперь к рассмотрению влияния напряжений на линию A^0X — экситона, локализованного на нейтральном акцепторе. Будем для краткости обозначать этот комплекс ЭНА. Сначала отметим, что, как показано в [9], акцепторной примесью в гетероструктурах ZnTe/GaAs является мышьяк (As), а согласно [29], положение линии A^0X в ненапряженном ZnTe соответствует 2.375 eV.

Влияние двуосных деформаций на излучение, обусловленное экситоном, локализованным на нейтральном акцепторе, более сложное в сравнении со свободным экситоном. Обусловлено это тем, что в данном случае около отрицательно заряженной примеси (акцептора) локализованы три частицы — две дырки и электрон. Теоретически этот вопрос рассматривался в [30], где было показано, в частности, что уровень энергии ЭНА даже при учете лишь деформаций, должен расщепляться на три уровня. Конечным состоянием после рекомбинации электрона и дырки в ЭНА является нейтральный акцептор (НА), основное состояние которого (только переходы в такие состояния будут интенсивными) в прое двуосной деформации расщепляется на два уровня. Поэтому в принципе возможно было бы наблюдать несколько линий, обусловленных оптическими переходами между различными начальными состояниями ЭНА и конечными НА. Однако, поскольку при низких температурах заселено только самое нижнее состояние ЭНА, в спектрах излучения должны были бы наблюдаться две линии (A^0X) , энергии которых при учете только деформаций описываются формулами [30,31]

$$W_{1,2} = W_0 + \left[2a \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right) \pm b_1 \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \varepsilon, \quad (4)$$

которые очень похожи на (3), с тем лишь отличием, что в (4) W_0 это энергия A^0X (2.375 eV) в ненапряженном ZnTe, а деформационая константа b_1 описывает расщепление уровня НА. Отметим в связи с формулами (4), что больший из квантов, соответствующий переходу на нижний уровень НА, является разрешенным оптическим переходом [32], энергия которого, как будет показано далее, практически совпадает с положением линии A^0X , наблюдаемой в спектрах ZnTe/GaAs. Оптический переход, соответствующий меньшему кванту W_2 (знак плюс в (4)), является слабо разрешенным при условии, что $\Delta = |2b_1[(C_{11} + 2C_{12})/C_{11}]\varepsilon|$ значительно превышает обменное взаимодействие между дырками Δ_{exc} [32]. Как показывают наши оценки, проведенные с использованием более сложных, чем (4), формул из [30], модифицированных на случай двуосной деформации, это условие выполняется: $\Delta = 3.5 \,\mathrm{meV} \gg \Delta_{exc} \approx 0.6 \,\mathrm{meV}$. Именно поэтому в спектрах НФ ZnTe/GaAs видна лишь одна линия A^0X .

Теоритическое значение константы *b*₁ для НА было получено в [33] в рамках метода эффективных масс

$$b_1 = b \left(1 - \frac{4\mu^2}{5} - \frac{12\mu\delta}{25} \right), \tag{5}$$

где b — деформационная константа, входящая в уравнение (3), а $\mu = (6\gamma_3 + 4\gamma_2)/5\gamma_1$, $\delta = (\gamma_3 - \gamma_2)/\gamma_1$

выражаются через параметры Латтинжера. Поскольку в пленках ZnTe/GaAs, как отмечено выше, акцептором является As, а в этом случае энергия связи дырки близка к теоретическому значению, полученному в рамках метода эффективных масс [29], будем исполльзовать значение b_1 , полученное из уравнения (5). Подставляя значения γ_i (i = 1-3) из [16], получим $b_1 = -0.91$ eV. Подставляя это значение в (4), получим для разрешенного перехода энергию кванта, очень близкую к экспериментальному значению энергии линии A^0X (2.3693 eV): $E_{A^0X} - W_1 \approx 0.4$ meV. Используя более сложные формулы из [30], учитывающие обменное взаимодействие Δ_{exc} , получим, что $E_{A^0X} = W_1(\Delta_{exc})$ при $\Delta_{exc} \approx 0.6$ meV.

Отметим, что наличие неоднородностей в тензоре деформаций может приводить к снятию запрета на переход с энергией кванта W_2 . Неоднородности могут быть созданы, например, за счет введения островковых включений CdTe в ZnTe/GaAs. Подобные эксперименты будут изложены в отдельной статье. Здесь же отметим, что в таких структурах действительно удалось наблюдать возгорание запрещенного перехода, причем теоретическая разница в энергиях $W_1 - W_2 = -b_1[(C_1 + 2C_{12})/C_{11}]\varepsilon = 3.5 \text{ meV}$ очень близка к экспериментальному значению 3.2 meV этой величины.

Авторы выражают благодарность А.Ф. Плотникову за поддержку в работе.

Список литературы

- A.M. Glass, K. Tai, R.B. Bylsma, R.D. Feldman, D.H. Olson, R.F. Austin. Appl. Phys. Lett. 53, 10, 834 (1988).
- [2] В.С. Багаев, В.В. Зайцев, В.В. Калинин, В.Д. Кузьмин, С.Р. Октябрьский, А.Ф. Плотников. Письма в ЖЭТФ 58, 2, 82 (1993).
- [3] V.S. Bagaev, V.V. Zaitsev, V.V. Kalinin, V.D. Kuzmin, S.R. Oktyabrskii, A.F. Plotnikov. Solid Stat. Commun. 88, 10, 777 (1993).
- [4] S.L. Zhang, Y.T. Hou, M.Y. Shen, J.T. Li, S.H. Yuan. Phys. Rev. B47, 19, 12937 (1993).
- [5] В.С. Багаев, В.В. Зайцев, В.В. Калинин, В.Д. Кузьмин, С.Р. Октябрьский, А.Ф. Плотников. Изв. РАН. Сер. физ. 58, 7, 97 (1994).
- [6] J. Cibert, Y. Gobil, Le Si Dang, S. Tatarenko, G. Fiuillet, H.P. Jouneau, K. Saminadayar. Appl. Phys. Lett. 56, 3, 292 (1990).
- [7] В.С. Багаев, В.В. Зайцев, В.В. Калинин, Е.Е. Онищенко. ФТТ 38, 6, 1728 (1996).
- [8] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. Наука, М. (1972). 584 с.
- [9] Y. Zhang, B.J. Skromme, F.S. Turco-Sandroff. Phys. Rev. B46, 7, 3872 (1992).
- [10] H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi, H. Fujiyasu. J. Appl. Phys. 67, 11, 6860 (1990).
- [11] H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi, H. Fujiyasu. J. Cryst. Growth 117, 1–4, 554 (1992).
- [12] T. Itoh, K. Shinone, N. Katagiri, M. Furumiya, T. Tezuka. J. Cryst. Growth 117, 1–4, 835 (1992).
- [13] K. Shahzad. Phys. Rev. B38, 12, 8309 (1988).

- [14] K. Ohkawa, T. Mitsuyu, O. Yamazaki. Phys. Rev. B37, 17, 12465 (1988).
- [15] D.J. Olego, K. Shahzad, J. Petruzzello, D. Cammack. Phys. Rev. B36, 14, 7674 (1987).
- [16] Landolt-Bornstein, New Series. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology / Ed. by K.-H. Hellwege. Vol. 17. Parts a and b. Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [17] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 292 с.
- [18] W. Wardynski, M. Giriat, Szymczak, R. Kowalczyk. Phys. Stat. Sol. (b) 49, 1, 71 (1972).
- [19] J. Calatayud, J. Allegre, H. Mattieu, N. Magnea, H. Mariette. Phys. Rev. B47, 15, 9684 (1993).
- [20] Le Si Dang, J. Cibert, Y. Gobil, K. Saminadayar, S. Tatarenko. Appl. Phys. Lett. 55, 4, 235 (1989).
- [21] G. Kudlek, N. Presser, J. Gutowski, K. Hingerl, E. Abramof, H. Sitter, Semicond. Sci. Technol. 6, 9A, A90 (1991).
- [22] J. Gutowski. Semicond. Sci. Technol. 6, 9A, A51 (1991).
- [23] K. Kumazaki, F. Iida, K. Ohno, K. Hatano, K. Imai. J. Cryst. Growth 117, 1–4, 285 (1992).
- [24] H.P. Wagner, S. Lankes, K. Wolf, W. Kuhn, P. Link, W. Gebhardt. J. Cryst. Growth 117, 1–4, 303 (1992).
- [25] G. Kudlek, N. Presser, J. Gutowski, K. Hingerl, E. Abramof, A. Pesek, H. Pauli, H. Sitter. J. Cryst. Growth 117, 1–4, 290 (1992).
- [26] Г.Е. Пикус, Е.Л. Ивченко. В кн.: Экситоны. Наука, М. (1985). С. 148.
- [27] D.E. Cooper, P.R. Newman. Phys. Rev. B39, 11, 7431 (1989).
- [28] Y. Oka, M. Cardona. Solid Stat. Commun. 30, 4, 447 (1979).
- [29] H. Venghaus, P.J. Dean. Phys. Rev. B21, 4, 1596 (1980).
- [30] H. Mathieu, J. Camassel, F. Ben Chekroun. Phys. Rev. B29, 6, 3438 (1984).
- [31] F. Dal'bo, G. Lenz, N. Magnea, H. Mariette, Le Si Dang, J.L. Pautrat. J. Appl. Phys. 66, 3, 1338 (1989).
- [32] В.Д. Кулаковский, Г.Е. Пикус, В.Б. Тимофеев. УФН 135, 2, 237 (1981).
- [33] M. Schmidt. Phys. Stat. Sol. (b) 79, 2, 533 (1977).