

УДК 621.315.592

## ЭФФЕКТИВНАЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ИЗОЭЛЕКТРОННЫМИ ЗАМЕЩЕНИЯМИ Te И Zn В ПЛЕНКАХ ZnTe, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МЛЭ

В. С. Багаев, В. В. Зайцев, В. В. Калинин, А. Ф. Плотников

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

Введение изоэлектронных примесей в полупроводники приводит в ряде случаев к возникновению эффективных центров 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]. Однако, при однородном по объему замещении атомов Zn на изоэлектронные 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],  $\delta$ -легирование ZnTe атомами Cd методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) 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  $\delta$ -легированными  $Cd$  слоями [7], а также описана методика их получения.

Измерение спектров фотолюминесценции проводилось в диапазоне температур 5 – 80 К на двойном монохроматоре с разрешением 0,5 Å. Образцы возбуждались аргоновым лазером ИЛ-120, работающим в режиме генерации отдельных линий.

$\delta$ -легирование  $ZnTe$  атомами  $Cd$  (т.е. введение атомов  $Cd$  в растущую атомную плоскость) осуществлялось путем роста методом МЛЭ на поверхности  $ZnTe$  монослойных островков  $Cd_{0,87}Zn_{0,13}Te$ . Пленки  $ZnTe$  толщиной 1,5 мкм выращивались на подложках  $GaAs$  (001), подвергнутых до помещения в камеру роста стандартной химической обработке и отжигу при  $580^\circ C$  для удаления окислов с поверхности. Рост пленок  $ZnTe$  проводился из двух источников ( $Zn$  и  $Te$ ) при температуре  $280^\circ C$ . После выращивания пленки толщиной 1 мкм температура образца повышалась до  $500^\circ C$  для выравнивания поверхности  $ZnTe$ , что контролировалось по дифракционной картине. После выравнивания 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 монослоев  $ZnTe$  вновь кратковременно открывался источник  $CdTe$  и выращивался очередной слой, состоящий из островков  $Cd_xZn_{1-x}Te$ , 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  $Cd_{0,87}Zn_{0,13}Te$ . По описанной выше методике были выращены три идентичных субмонослоя  $Cd_{0,87}Zn_{0,13}Te$ , разделенных в направлении роста двумя монослоями  $ZnTe$ . Процесс эпитаксии завершился ростом слоя  $ZnTe$  толщиной 400 Å.

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 МПЭ [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.

Толщина пленок  $ZnTe$  в несколько раз превышала толщину приграничного с подложкой слоя с высокой плотностью дислокаций, образующихся вследствие большого параметра рассогласования решеток  $f$  для  $GaAs$  и  $ZnTe$  (при температуре роста  $f \simeq 0,746$ ). 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 рисунках 1 и 2 приведены спектры излучения  $L_2$ -линии и  $L_1$ -полосы при различных температурах. Общим для них является высокая интенсивность интегрального излучения, которая при 5 K более чем на два и три порядка, соответственно, превышает интенсивность наиболее яркой линии  $A^0X$  (рис. 2) в спектре краевой люминесценции  $ZnTe$ , обусловленной экситоном, локализованным на нейтральном акцепторе [6]. Этот факт говорит как о малых временах захвата, так и о высоких вероятностях излучения экситонов, локализованных тремя  $\delta$ -слоями и примесью кислорода.

Мелкие ЭПК, подобные  $A^0X$  в  $ZnTe$ , также характеризуются малыми временами захвата и большими силами осциллятора [11, 12], 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 этот процесс исключен вследствие отсутствия третьей частицы, благодаря чему наблюдается высокий выход люминесценции.

Прежде чем перейти к более детальному обсуждению спектров излучения  $L_1$  и  $L_2$ , приведем кратко результаты работ [1 - 4, 13, 14], посвященных исследованию ЭПК на  $O_{Te}$  в объемных кристаллах  $ZnTe$ . Заметим, что результаты, полученные нами на пленках, в целом 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  $j$ -

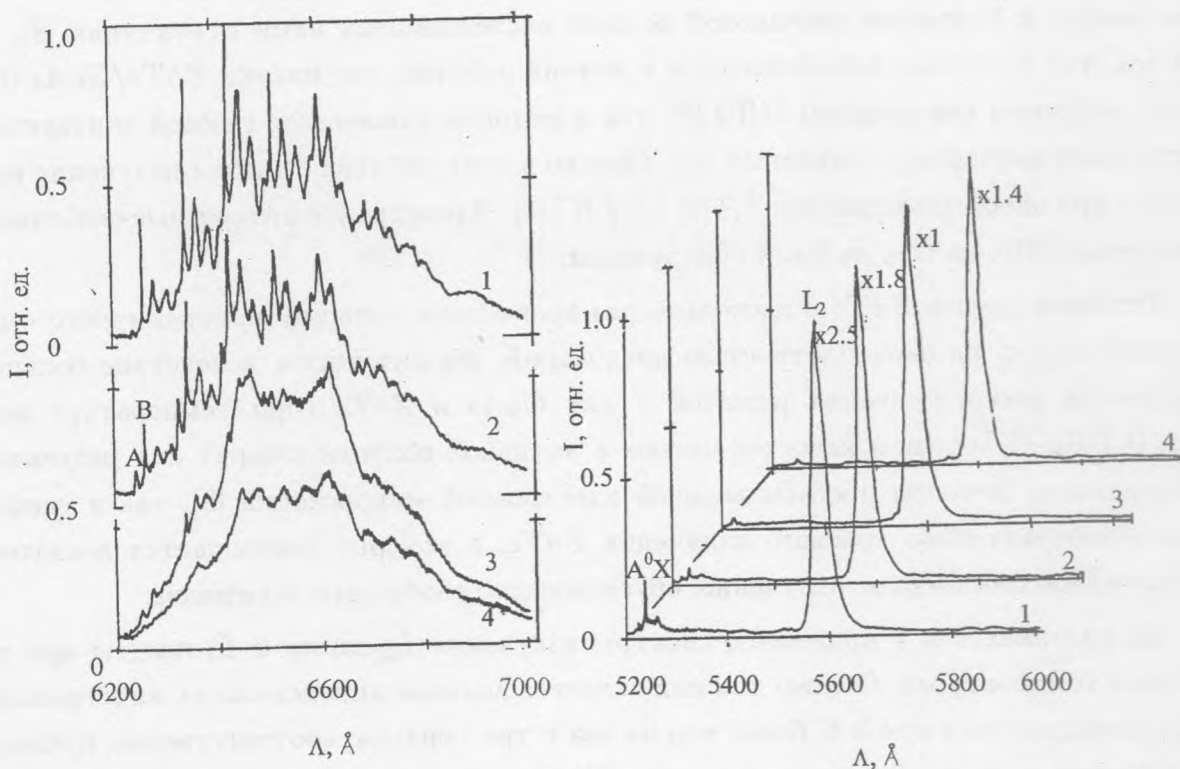


Рис. 1. Спектр излучения  $L_1$ -полосы - ЭПК на  $O_{Te}$  при температурах  $T = 10$  К (1), 20 К (2), 40 К (3), 50 К (4).

Рис. 2. Спектр излучения  $L_2$ -линий при температурах  $T = 5$  К (1), 10 К (2), 30 К (3), 75 К (4).

$j$  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  $J = 2$  ( $|B\rangle$ ). Оптический переход из состояния  $|A\rangle$  (А-линия) является разрешенным, а из  $|B\rangle$  (В-линия) - запрещенным, вероятность излучения из него определяется степенью смешивания с  $|A\rangle$ , обусловленной остаточными напряжениями, нарушающими локальную кристаллическую симметрию. В объемных кристаллах А-линия соответствует квант 1,986 эВ, а В-линия смещена в сторону меньших энергий на величину  $\Delta \approx 1,5$  мэВ. Интенсивности А- и В-линий ( $I_1$  и  $I_2$ ) определяются как вероятностями излучения  $W_1$  и  $W_2$ , так и температурой  $T$ :  $I_1/I_2 = (W_1/W_2)\exp(-\Delta/kT)$ . Широкая длинноволновая часть спектра обусловлена фоновыми повторениями линий А и В, наиболее интенсивными из которых являются линии с испусканием разного числа  $LO$  фононов с энергией 26,1 мэВ.

Одно из отличий наших результатов состоит в том, что величина расщепления бесфононной линии  $\Delta \approx 5,1$  мэВ более чем в три раза превышает  $\Delta$  в объемных кристаллах. При этом энергия А-линии совпадает с объемным значением. Вследствие увеличения  $\Delta$ , изменение спектров с температурой отличается от того, которое имеет место в объемном  $ZnTe$  [2]: при  $T = 1,7$  К излучение определяется исключительно нижним состоянием  $|B\rangle$ , а при  $T = 20$  К – верхним ( $|A\rangle$ ). В пленках, как видно из рис. 2, В-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  $\Delta$ . Как увеличение  $\Delta$ , 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 диапазона температур. Заметим, что подобные напряжения должны быть двусосными и линии А и В в этом случае были бы расщеплены, что не наблюдалось в эксперименте. Отметим, что увеличение  $\Delta$  наблюдалось ранее [16] при высоких гидростатических давлениях в экспериментах, посвященных исследованию ЭПК, локализованного на изоэлектронной примеси в  $GaAs$ . Однако в этом случае оно сопровождалось изменением энергий А- и В-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  $\Delta$  при неизменном положении А-линии).

Положение  $L_2$  при 5 К – 2,220 эВ, что примерно соответствует энергии связи экситона 0,2 эВ (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 и в  $L_1$  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 эВ), обусловленный интенсивным фононным крылом, то  $L_2$ -линия имеет малую ширину ( $\approx 10$  мэВ на полувысоте), причем в этом случае не наблюдается фононных спутников. Столь разительное отличие в экситон-фононном взаимодействии может быть обусловлено существенно отличной степенью пространственной локализации электрона и дырки в случае ЭПК на  $O_{Te}$  [1 – 4] и примерно одинаковой их локализацией в экситоне, связанном  $\delta$ -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 увеличении температуры от 5 до 30 К. Однако природа наблюдаемого эффекта в двух рассматриваемых случаях, по-видимому, различна. Увеличение интенсивности излучения  $L_2$ -линии может объясняться исчезновением конкурирующего механизма захвата, связанного с локализацией экситонов на нейтральном акцепторе (линия  $A^0X$  при увеличении  $T$  исчезает из спектра), что обусловлено отрывом экситона от примеси. Увеличение интенсивности  $L_1$ -полосы, по-видимому, в основном связано с увеличением температурной заселенности верхнего состояния  $|A\rangle$ , оптические переходы из которого разрешены правилами отбора.

В заключение отметим, что нами не было обнаружено существенной разницы в интенсивностях  $L_1$ -полосы и  $L_2$ -линии при зона-зонном ( $\lambda_{возб} = 4880\text{Å}$ ) и экситонном ( $\lambda_{возб} = 5145\text{Å}$ ) механизмах [6] возбуждения  $ZnTe$  при 5 К. Этот факт может говорить о сходности механизмов захвата в рассмотренных выше двух типах локализованных экситонных состояний.

Авторы благодарят А. Г. Пояркова и Н. Д. Бочкову за помощь при выполнении данной работы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 94-02-3586-а) и Министерством науки РФ (проект N 1-011 Межведомственной программы ФТНС).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Dietz R. E., Thomas D. G., and Hopfield J. J., Phys. Rev. Lett., **8**, 391 (1962).
- [2] Hopfield J. J., Thomas D. G., and Lynch R. T., Phys. Rev. Lett., **17**, 312 (1966).
- [3] Cuthbert J. D., and Thomas D. G., Phys. Rev., **154**, 76 (1967).
- [4] Merz J. L., Phys. Rev., **176**, 961 (1968).
- [5] Neu G., Mbaye A. A., and Triboulet R., Proc. 17th Int. Conf. on Physics of Semiconduct., San Francisco, 1029 (1984).
- [6] Багаев В. С., Зайцев В. В., Калинин В. В. и др., Письма в ЖЭТФ, **58**, 82 (1993).
- [7] Bagaev V. S., Zaitsev V. V., Kalinin V. V. et al., Solid State Commun., **88**, 777 (1993).

- [8] Багаев В. С., Зайцев В. В., Калинин В. В. и др., Изв. Акад. наук, сер. физич., **58**, 97 (1994).
- [9] Турсо-Sandroff F. S., Brasil M. J. S. P., Nahori R. E. et al., Appl. Phys. Lett., **59**, 688 (1991).
- [10] Екава М., Кавакани Y., Taguchi T., et al., J. Cryst. Growth, **93**, 667 (1988).
- [11] Рашба З. И., ФТП, **8**, 1241 (1974).
- [12] Стердж М. Д., Экситоны, М., Наука, с. 9 (1985).
- [13] Caneau C., Scheider M., Romnelure J. F., et al., J. Phys. Chem. Solids, **42**, 729 (1981).
- [14] Jones E. D., Hjalmanson H. P., Norris C. B., et al., J. Lumin., **31 & 32**, 436 (1984).
- [15] Kudlek G., Presser N., Gutowski J., et al., Semicond. Science Technol., **6**, A90 (1991).
- [16] Wolford D. J., Bradley J. A., Fry K., et al., Proc. 17th Int. Conf. on Physics of Semiconduct., San Francisco, 1029 (1984).

Поступила в редакцию 27 января 1995 г.