

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭКСИТОНОВ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЯМОЙ, ФОРМИРУЕМОЙ ТВЕРДЫМ РАСТВОРОМ В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

А.С.Батырев, Н.В.Карасенко*¹⁾, Б.В.Новиков, А.В.Селькин[□],
Л.Н.Тенишев[□]

*Калмыцкий государственный университет
358000 Элиста, Калмыкия, Россия*

** Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского
государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Россия*

[□] *Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 18 января 1995 г.

После переработки 4 июля 1995 г.

В низкотемпературных ($T = 2 - 77\text{K}$) оптических экситонных спектрах кристаллов CdS обнаружены новые яркие особенности, обусловленные эффектом локализации экситонов в потенциальной яме, формируемой твердым раствором $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x \sim 0.01$) в приповерхностной области полупроводника.

Оптические экситонные спектры полупроводниковых кристаллов могут содержать особенности, обусловленные локализацией экситонов в приповерхностной области полупроводника [1]. Такие особенности, как правило, возникают в результате внешних поверхностно-чувствительных воздействий [2]. Их можно наблюдать также в кристаллах, не подвергавшихся специальной обработке [3,4]. Анализ этих особенностей позволяет получать важную информацию о механизме локализации экситонов в приповерхностной области и ее свойствах. В настоящей работе исследована природа ярких аномалий, обнаруженных в оптических экситонных спектрах ряда кристаллов CdS. Показано, что наблюдаемая структура спектров обусловлена локализирующим приповерхностным экситонным потенциалом (ПЭП), формируемым тонким слоем твердого раствора CdS/CdSe в приповерхностной области полупроводника.

Исследовались спектры фотолюминесценции, отражения и поглощения света кристаллов CdS в области А-экситонного состояния в интервале температур $T = 2 - 77\text{K}$. Кристаллы представляли собой монокристаллические пластинки, выращенные из газовой фазы, с гексагональной осью C , параллельной плоскости поверхности образца. В партии исследованных образцов была обнаружена группа кристаллов, обладающих ярко выраженными аномалиями контуров экситонного отражения света (КЭОС) ("аномальные" кристаллы).

На рис.1а приведен экспериментальный КЭОС "аномального" образца CdS в области экситонного резонанса $A_{n=1}$ при $T = 2\text{K}$. КЭОС регистрировались в p -компоненте поляризации ($E \perp C$) при нормальном падении света на поверхность образца. Как видно из рис.1, КЭОС "аномального" образца обладает сложной структурой, резко отличающей его от обычно наблюдаемого дисперсионного контура, а именно: на частоте ω_L продольного состояния

¹⁾ e-mail: apver@onti.phys.lgu.spb.su

экситона наблюдается интенсивный узкий пикок отражения, так называемый спайк (spike), а в спектральной области непосредственно ниже резонансной частоты ω_0 – дополнительная структура в виде широкого и глубокого минимума. Кроме того, КЭОС сильно растянут по шкале частот: расстояние между крайними максимумами отражения составляет примерно 10 мэВ, в то время как в кристаллах CdS ширина КЭОС обычно имеет порядок продольно-поперечного расщепления $\omega_{LT} = 2$ мэВ.

КЭОС с подобными аномалиями наблюдались ранее в твердых растворах CdS/CdSe с составом, близким к CdSe [4]. Предполагалось, что аномалии связаны с приповерхностной одномерной крупномасштабной флуктуацией состава, приводящей к образованию у поверхности потенциальной ямы (ПЯ) для экситонов. Это может наводить на мысль, что исследованные нами "аномальные" образцы представляют объемный твердый раствор CdS/CdSe с составом, близким к CdSe. Однако измерения спектров поглощения в запрещенной поляризации $E \parallel C$ показали, что линия поглощения продольного экситона, характеризующая объемные свойства материала, занимает в таких образцах положение, соответствующее "чистым" кристаллам CdS.

С учетом этого и принимая во внимание результаты [4], мы предположили наличие в приповерхностной области "аномальных" кристаллов тонкого слоя твердого раствора CdS/CdSe, формирующего специфический ПЭП, содержащий яму в силу различия значений ширины запрещенной зоны E_g в приповерхностном слое и объеме кристалла ($E_g^{CdS/CdSe} < E_g^{CdS}$). Исходя из этого предположения, были выполнены численные расчеты КЭОС $A_{n=1}$ с различными модельными ПЭП с целью подбора ПЭП, отвечающего требованию наилучшего совпадения расчетного КЭОС с экспериментальным²⁾.

На рис.1b приведен теоретический КЭОС $A_{n=1}$, рассчитанный с использованием сложного ПЭП, имеющего форму прямоугольной ямы с затянутым в глубь кристалла линейным "хвостом" (рис.2b; параметры ПЭП см. в подрисуночной подписи). В расчете учитывался также приповерхностный безэкситонный ("мертвый") слой собственной природы, толщиной 7 нм [5]. Из рис.1 видно, что расчетный КЭОС детально воспроизводит принципиальные особенности экспериментального КЭОС. При этом варьирование параметров ПЭП в расчетах КЭОС показывает, что длинноволновая структура, наблюдаемая в экспериментальном спектре в области основного максимума отражения, а также большая протяженность спектра вдоль шкалы частот обусловлены наличием в ПЭП глубокой ямы. В то же время форма КЭОС в области частоты ω_L определяется параметрами "хвоста" ПЭП (см. также [1,4]).

С целью определения состава приповерхностного слоя "аномальный" кристалл, спектр которого представлен на рис.1a, был подвергнут рентгеноспектральному микроанализу с использованием метода электронного микрозонда. Данные этих исследований подтверждают гипотезу о наличии селена в приповерхностной области "аномальных" CdS. В соответствии с этими данными в приповерхностном слое этих кристаллов содержится селен с концентрацией атомов $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что дает основание говорить о твердом растворе $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$.

²⁾Метод расчета КЭОС основан на ступенчатой аппроксимации ПЭП, которая соответствует модели многослойной среды с пространственной дисперсией [1].

с содержанием узкозонной компоненты (CdSe) ~ 1% ($x \sim 0,01$). В свете этих данных структура ПЭП, установленная по форме КЭОС, находит естественное физическое обоснование.

Дно глубокой приповерхностной ПЯ с резкими краями формируется областью постоянного состава приповерхностного слоя твердого раствора. Хвост ПЭП определяется областью приповерхностного слоя твердого раствора, в которой содержание узкозонной компоненты уменьшается в направлении основного объема кристалла. Такая область плавного перехода от трехкомпонентного твердого раствора в приповерхностном слое до бинарного соединения в объеме кристалла возникает, вероятно, на стадии роста кристалла за счет диффузии атомов Se, приводящей к размытию гетерограницы $\text{CdS}/\text{CdSe}-\text{CdS}$. Существование переходной области подтверждается данными рентгеноспектрального микроанализа, свидетельствующими об уменьшении содержания селена по направлению от поверхности в глубь образца.

К сожалению, технология газофазного выращивания кристаллов A_2B_6 не позволяет осуществлять достаточно надежный контроль процесса роста. Поэтому появление аномальных кристаллов носит, в определенной степени, случайный характер (см. также [6]). Демонстрируемый нами метод экситонной спектроскопической диагностики структуры приповерхностного переходного слоя кристаллов может оказаться существенным, если не единственным, для отработки технологии изготовления кристаллических образцов с заданными свойствами.

ПЭП, формирующий сложную структуру КЭОС, наблюдаемую в эксперименте, определяет также механизм формирования спектров резонансной экситонной фотолюминесценции исследованных кристаллов $\text{CdS}/\text{CdSe}-\text{CdS}$. Этот вывод вытекает из сопоставления спектров фотолюминесценции с соответствующими КЭОС и, следовательно, со структурой ПЭП, а также из анализа их температурной зависимости.

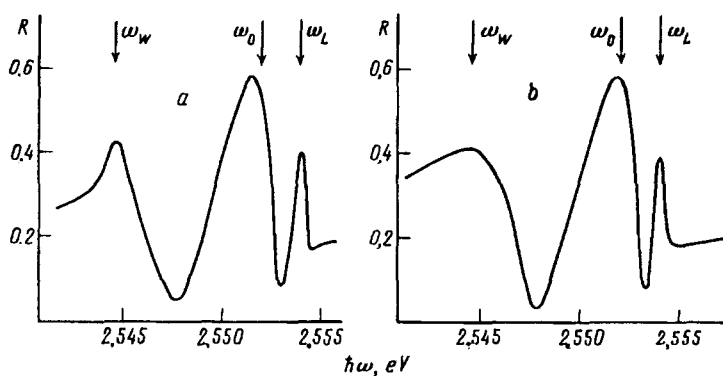


Рис.1. а - Экспериментальный КЭОС образца $\text{CdS}/\text{CdSe}-\text{CdS}$ в области экситонного состояния $A_{n=1}$ при $T = 2\text{K}$, $E \perp C$, $k \perp C$; б - рассчитанный КЭОС с использованием приповерхностного потенциала на рис.2б. Стрелка ω_w указывает положение дна ПЯ

На рис.2а представлены спектр фотолюминесценции в области экситонного резонанса $A_{n=1}$ и соответствующий ему КЭСС, измеренные при $T = 20\text{K}$ (кривые 1 и 2, соответственно). Из этого рисунка можно заключить, что наблюда-

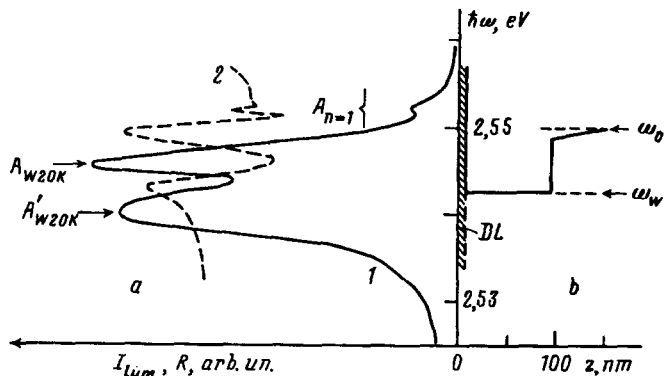


Рис.2. а - Спектры фотолюминесценции (кривая 1) и отражения света (кривая 2) образца CdS/CdSe-CdS при $T = 20\text{ K}$, $E \perp C$, $k \perp C$; б - приповерхностный экситонный потенциал, использованный в расчете КЭОС на рис.1б. Параметры потенциала: глубина ямы - 7,5 мэВ, ее ширина - 88 нм, протяженность "хвоста" - 50 нм, его глубина - 1 мэВ; заштрихованный участок изображает приповерхностный "мертвый" слой (DL)

емую в спектре фотолюминесценции интенсивную линию A_{w20K} попадающую в область провала КЭОС, следует приписать излучательной аннигиляции экситона, локализованного, как целое, в приповерхностной ПЯ. Линию A'_{w20K} , наблюдаемую в области частот ниже частоты ω_w , соответствующей дну ямы (см. рис.2б), мы связываем с локализацией экситона на флуктуациях состава твердого раствора в пространственной области дна ПЯ. При этом отметим, что в объемных твердых растворах CdS/CdSe явление локализации экситонов на флуктуациях состава и его проявления в спектрах фотолюминесценции хорошо изучены, причем установлено, что эффект наиболее сильно выражен в составах, достаточно близких в CdS [7,8].

Исследование температурной зависимости спектров резонансной экситонной фотолюминесценции подтверждает предложенную интерпретацию линий A_w и A'_w . Как видно из рис.3 и 2а, доминирующая в спектре фотолюминесценции при гелиевых температурах относительно широкая линия A'_w по мере повышения температуры образца быстро тушится. Одновременно с этим в коротковолновой области спектра возгорается линия A_w , а также усиливается излучение объемного поляритона $A_{n=1}$. В области температур жидкого азота в спектре фотолюминесценции доминирует линия излучения A_w , на коротковолновом спаде которой проявляется объемное излучение свободного экситона $A_{n=1}$.

Наблюдаемая с изменением температур трансформация спектров фотолюминесценции есть результат эффективной термоактивированной делокализации экситонов из локализованных состояний в области ПЯ в состояния свободного движения как в пределах ПЯ, так и за ее пределами. При этом тушение линии A'_w и возгорание линии излучения A_w связаны с делокализацией экситонов из состояний, обусловленных флуктуационной частью потенциала на дне ямы, в состояния свободного движения в пределах ПЯ. Возгорание люминесценции объемного поляритона $A_{n=1}$ с повышением температуры обусловлено

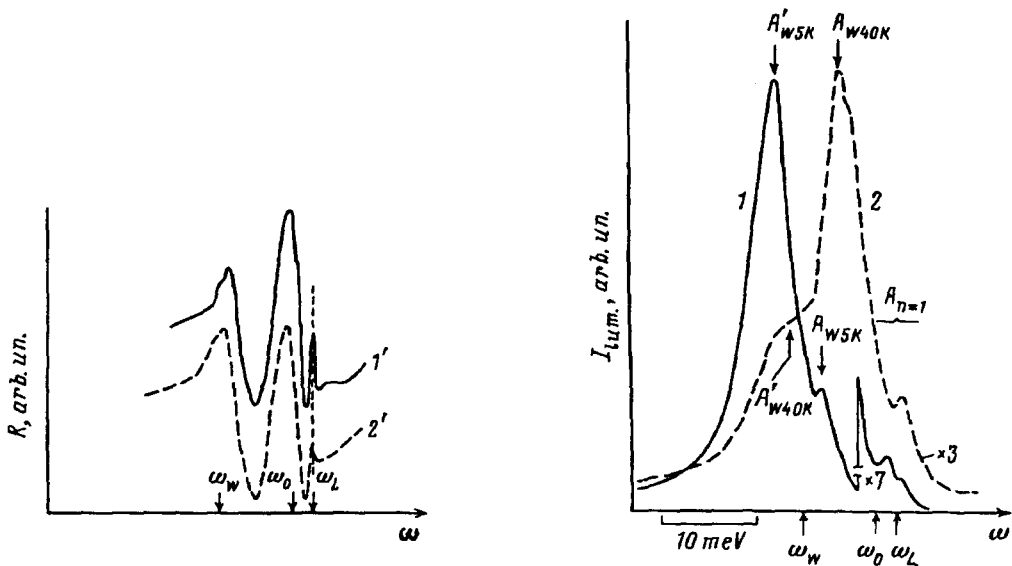


Рис.3. Спектры фотолуминесценции (кривые 1,2) и соответствующие им КЭОС $A_{n=1}$ (кривые 1', 2') образца CdS/CdSe-CdS при $T = 5\text{ K}$ (кривые 1,1') и $T = 40\text{ K}$ (кривые 2,2'), $E \perp C$, $k \perp C$

термоактивированной делокализацией экситонов из локализованных состояний A'_w и A_w в области ПЯ в состояния их свободного движения за ее пределами.

Заметим, что в основных чертах аналогичные описанным выше изменения спектров фотолуминесценции, обусловленные термоактивированной делокализацией экситонов, наблюдались ранее в ряде объемных растворов A_2B_6 [9].

В заключение отметим, что среди обсуждавшихся в литературе механизмов приповерхностной локализации экситонов (их обзор см. в [1]) исследованный нами механизм не нашел отражения.

Таким образом, в данной работе изучен механизм приповерхностной локализации экситонов, обусловленный присутствием в приповерхностной области полупроводника твердого раствора замещения. Показано, что при наличии достаточно "мощной" приповерхностной ПЯ, формируемой твердым раствором, резонансная экситонная люминесценция в значительной мере определяется вкладом в излучение локализованных в яме экситонов. Приповерхностная ПЯ может оказывать существенное влияние также на формирование спектров объемной поляритонной люминесценции.

Авторы выражают признательность В.В.Третьякову за проведение рентгено-спектрального микроанализа исследованных образцов.

Работа поддержана грантом 94-7, 10-3112 центра фундаментального естествознания Госкомитета по высшему образованию, программой "Университеты России" (тема "Физика твердофазных систем с пониженной размерностью") и грантом Российского фонда фундаментальных исследований 94/02-06408.

1. В.А.Киселев, Б.В.Новиков, А.Е.Чердниченко, *Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников*, Л.: Изд. Ленинградского у-та, 1987.
2. А.С.Батырев, А.Е.Чердниченко, В.А.Киселев, *ФТТ* **29**, 2126 (1987).
3. В.В.Травников, *Опт. и спектр.* **66**, 228 (1989).
4. В.А.Киселев, Б.В.Новиков, С.С.Утнасунов и др., *ФТТ* **28**, 2946 (1986).
5. А.Б.Певцов, А.В.Селькин, *ЖЭТФ* **83**, 516 (1982).
6. Н.Н.Ахмедиев, М.И.Сажин, А.В.Селькин, *ЖЭТФ* **96**, 720 (1989).
7. А.Г.Абдукадыров, С.Л.Барановский, С.Ю.Вербин и др., *ЖЭТФ* **98**, 2056 (1990).
8. S.Permogorov and A.Reznitsky, *J. of Luminescence* **52**, 201 (1992).
9. С.А.Пермогоров, А.Н.Резницкий, С.Ю.Вербин, *Изв. АН СССР (физ.)* **49**, 2019 (1985).