

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭКСИТОНОВ

# Динамика фотолюминесценции прямых и непрямых экситонов в сверхрешетках CdTe/ZnTe со слоями квантовых точек

М.В.Кочиев, И.В.Кучеренко, Е.В.Уцына

*Измерена кинетика фотолюминесценции пространственно прямых и непрямых экситонов в квантовых точках CdTe при возбуждении второй гармоникой импульсов излучения пикосекундного титан-сапфирового лазера. Ширина барьерного слоя ZnTe варьировалась в диапазоне 2–12 монослоев (МС). Поскольку кривые затухания фотолюминесценции не описываются моноэкспоненциальной зависимостью, проанализированы две компоненты – быстрая и медленная, которые можно описать экспоненциальными функциями. Показано, что в образцах с шириной барьерных слоев 12 и 4 МС время затухания быстрой компоненты прямого экситона составляет 0.4 нс, непрямого – 3 пкс. Долговременная компонента присутствует в обоих спектрах. Для прямого экситона время затухания фотолюминесценции равно 6 нс, для непрямого – 22 пкс. Обнаружено, что времена рекомбинации прямых и непрямых экситонов в образце с толщиной барьерного слоя 2 МС близки по величине: в обоих случаях время затухания быстрой компоненты составляет 2 нс, медленной – 80 нс. Учитывая деформацию растяжения слоя ZnTe и образование квантовой ямы для легких дырок в этом слое, было сделано предположение о взаимодействии электронов в квантовых точках CdTe и легких дырок в слое ZnTe с образованием квазипрямого экситона, поскольку волновые функции электронов проникают в барьер.*

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, экситон, прямой экситон, непрямой экситон, смачивающий слой, квантовая точка, время рекомбинации экситона, CdTe/ZnTe.

### 1. Введение

Трехмерное ограничение и возможность легко интегрироваться в существующие полупроводниковые приборы делают квантовые точки (КТ) многообещающим твердотельным объектом для создания оптоэлектронных и квантово-информационных приборов. Квантовые точки особенно интересны благодаря их уникальным физическим свойствам и возможностям потенциального применения в таких оптоэлектронных приборах, как одноэлектронный транзистор, лазеры, светодиоды, инфракрасные фотодетекторы. В последнее время самоорганизующиеся КТ используются в новых оптоэлектронных приборах – наноэмиттерах и однофотонных эмиттерах. Понимание динамики рекомбинации носителей в КТ является чрезвычайно важным, т.к. скорость работы этих приборов определяется кинетикой релаксации энергии и импульса. Динамические зависимости фотолюминесценции (ФЛ) ансамбля КТ весьма важны для понимания процессов рекомбинации, релаксации и взаимодействия между носителями. Становится необходимым детальное экспериментальное исследование процессов рекомбинации и релаксации из энергетических состояний в барьерах в дискретные состояния КТ. Однако до сих пор нет ясной картины основных процессов рекомбинации в структурах CdTe/ZnTe с КТ разных размеров. Очень важен процесс переноса энергии между КТ, возникновение излучения прямых и непрямых экситонов. Особый интерес пред-

ставляет влияние встроенных электрических полей на перераспределение носителей заряда между КТ, а также изучение влияния размеров КТ на время рекомбинации экситонов. Ранее были обнаружены уменьшение времени затухания люминесценции при уменьшении толщины слоя CdTe [1] и сильная зависимость времени рекомбинации от энергии излучения экситонов в КТ CdTe [2]. Аналогичные явления наблюдались также в структурах с КТ InGaN [3].

Другая важная проблема – сравнение излучательной и безызлучательной рекомбинаций носителей заряда. Хорошо известно, что гашение ФЛ, наблюдаемое при высоких температурах, происходит благодаря уходу носителей, главным образом дырок, из КТ в смачивающий слой или барьер, где происходит безызлучательная рекомбинация. Этот процесс характеризуется энергией активации  $\Delta E$ .

Известно также, что временные зависимости ФЛ структур с КТ имеют два участка: быстрый и медленный. Быстрая компонента ФЛ связана с рекомбинацией «ярких» экситонов, а медленная – «темных» [4, 5]. Свойства таких комплексов зависят от относительной ориентации угловых моментов размерно-ограниченных носителей заряда: электрон и дырка с антипараллельными моментами образуют оптически активный яркий экситон с проекцией полного углового момента на ось роста КТ  $J_z = \pm 1$ , тогда как параллельная ориентация угловых моментов приводит к образованию темных экситонов с  $J_z = \pm 2$ . Из-за отсутствия дипольно разрешенного канала рекомбинации время жизни темных экситонов может превышать микросекунды [6]. Это время определяется процессами рассеяния с переворотом спина (спин-флип) при участии акустических фононов. В результате этих взаимодействий часть темных экситонов преобразуется в излучающие яркие. Присутствием темных экситонов часто пренебрегают, однако из-за своей стойкой природы темные экситоны могут вредно влиять на свойства приборов на основе

М.В.Кочиев, И.В.Кучеренко, Е.В.Уцына. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: kucheren@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 17 апреля 2017 г., после доработки – 13 июля 2017 г.

КТ. Для регистрации темных экситонов нужно проводить измерения в поляризованном свете в направлении, перпендикулярном оси роста.

Наконец, безызлучательная рекомбинация также играет роль в структурах с КТ, поскольку яркие и темные экситоны могут безызлучательно рекомбинировать на примесях и дефектах в барьерах и смачивающем слое.

В настоящей работе мы исследуем кинетику фотолюминесценции сверхрешеток CdTe/ZnTe со слоями КТ CdTe, варьируя ширину барьеров ZnTe от 12 до 2 монослоев (МС). Спектры ФЛ состоят из трех полос излучения – это полосы излучения смачивающего слоя, а также прямого и непрямого экситонов [7]. Наша задача состоит в изучении динамики ФЛ прямых и пространственно непрямого экситонов в зависимости от ширины барьеров ZnTe. Мы также анализируем энергию активации тяжелых дырок через потенциальный барьер в КТ.

## 2. Образцы и методика измерений

Были исследованы три 200-периодных структуры, содержащие слои самоорганизующихся КТ CdTe/ZnTe, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs (100) с буферным слоем CdTe (3 мкм)/ZnTe (1.7 мкм) [8]. Номинальная толщина слоев CdTe составляла 3 МС (1 МС = 3.24 Å), а ширины барьерных слоев ZnTe варьировались в пределах 2 – 12 МС (1 МС = 3.05 Å).

Исследования поперечного сечения образцов на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения показывают, что КТ имеют форму дисков толщиной 2–3 нм и диаметром 10–20 нм. При этом самоорганизующиеся островки в вышележащем слое расположены между островками нижележащего слоя [8]. КТ растут в соответствии с моделью Странски–Крастанова [8, 9], т. е. они начинают расти на поверхности смачивающего слоя, когда его толщина составляет примерно 2 МС.

Для проведения измерений с временным разрешением структуры возбуждались второй гармоникой импульсов излучения пикосекундного титан-сапфирового лазера с длиной волны 400 нм. Частота следования лазерных импульсов уменьшалась при помощи акустооптического селектора импульсов до 0.9 МГц (ниже – для измерений на больших временных диапазонах). Излучение падало на образец под углом около 60° к нормали, ФЛ регистрировалась в геометрии на отражение в направлении, нор-

мальном к поверхности структуры. При помощи двух линз ФЛ коллимировалась и фокусировалась на входную щель спектрометра, сопряженного со стрик-камерой с модулем однократной развертки. В такой конфигурации стрик-камера позволяла регистрировать спектрально-кинетические характеристики ФЛ на временных масштабах от 1 нс до 1 мс. Кроме того, кинетика слабой люминесценции непрямого экситона структуры регистрировалась без спектрального разрешения, для чего использовались длинноволновый интерференционный фильтр с длиной волны отсечки 650 нм и зеркало, установленное на турели спектрометра вместо одной из решеток. Все измерения проводились при температуре 5 К, образец помещался в оптический гелиевый криостат с регулировкой температуры.

Стационарные спектры ФЛ регистрировались спектрографом SpectraPro2500i, оснащенным охлаждаемым многоканальным ПЗС-приемником Spec-10; спектральное разрешение составляло 0.05 мэВ. ФЛ возбуждалась аргоновым лазером с длиной волны излучения 514.5 нм. Мощность лазерного излучения варьировалась от 290 до 800 мкВт при диаметре пятна около 200 мкм. Измерения проводились в интервале температур 5–85 К.

## 3. Результаты измерений и их обсуждение

### 3.1. Стационарная ФЛ структур CdTe/ZnTe

В спектрах ФЛ структур CdTe/ZnTe с шириной барьеров 12 МС видны три полосы излучения (рис.1,а, [7]). Первая (высокоэнергетичная) полоса с максимумом интенсивности при энергии 2.25 эВ относится к излучению квантовых ям (КЯ), образованных смачивающими слоями CdTe, вторая ( $E_{\max} = 2.05$  эВ) и третья ( $E_{\max} = 1.8$  эВ) связаны с люминесценцией КТ. Согласно предложенной в [10] интерпретации и нашим измерениям ФЛ в аналогичных структурах с шириной барьера 50 МС, вторая полоса шириной 40 мэВ с  $E_{\max} = 2.05$  эВ определяется рекомбинацией экситонов в изолированных, не взаимодействующих КТ, когда электрон и тяжелая дырка, связанные в экситон, локализованы в одной КТ (прямой экситон). Третья, низкоэнергетичная полоса с  $E_{\max} = 1.8$  эВ определяется рекомбинацией экситонов в вертикально коррелированных близкорасположенных КТ; ширина этой полосы составляет 270 мэВ. В данном случае вклад в рекомби-

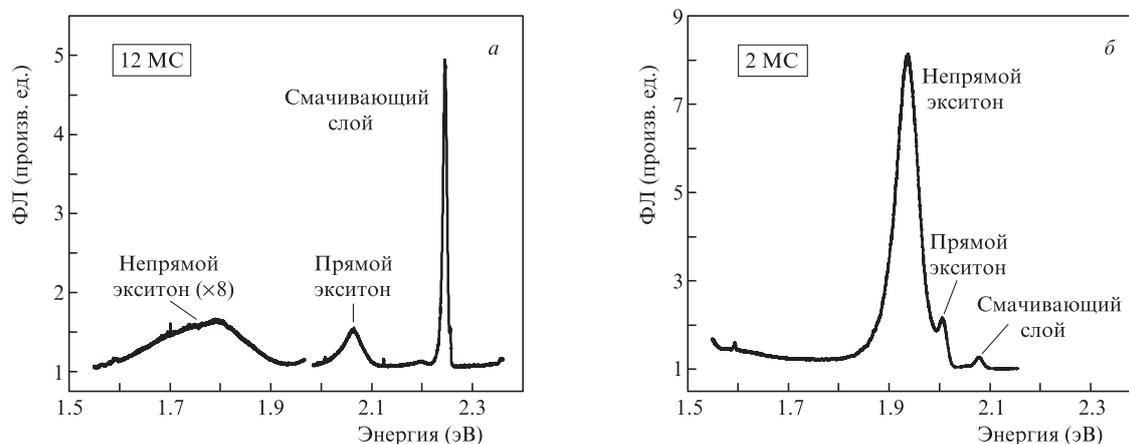


Рис.1. Спектры ФЛ сверхрешетки CdTe/ZnTe с шириной барьерного слоя 12 (а) и 2 МС (б) при  $T = 5$  К и длине волны возбуждающего излучения  $\lambda_{\text{ex}} = 514.5$  нм.

нацию дают электроны и дырки, локализованные в пространственно разделенных соседних КТ и образующие непрямой экситон [11]. Прямым доказательством того, что низкоэнергетичная полоса связана с непрямым экситоном, являются измерения временных зависимостей ФЛ.

В спектре фотолюминесценции структур CdTe/ZnTe с толщиной барьера 2 МС видны три полосы излучения при энергиях 2.07, 2 и 1.94 эВ (рис.1,б, [7]). Первая полоса связана со смачивающими слоями CdTe, две другие, как мы считаем, с фотолюминесценцией прямых и непрямых экситонов. Заметное смещение максимумов полос излучения смачивающего слоя и прямого экситона в сторону меньших энергий при уменьшении ширины барьера обсуждается в работе [7]. В спектре ФЛ структуры с шириной барьера 2 МС доминирует низкочастотная полоса. Мы связываем ее с излучением непрямых экситонов, хотя она заметно отличается от аналогичной полосы в структуре с барьерным слоем 12 МС. Ширина этой полосы значительно меньше (50 мэВ), а интегральная интенсивность в три раза больше интенсивности излучения прямого экситона в образце с барьером шириной 12 МС. С увеличением мощности лазерного излучения максимум этой полосы сдвигается в сторону больших энергий (голубой сдвиг) на 17 мэВ, что является одним из признаков прямого экситонного перехода [7].

Следует отметить, что деформация слоев играет важную роль в энергетической структуре валентных зон CdTe и ZnTe. Из-за различия постоянных решеток CdTe и ZnTe в слоях CdTe возникает двухосная деформация сжатия, когда толщина слоя ZnTe превышает толщину слоя CdTe, равную во всех структурах 3 МС. Под влиянием этой деформации снимается вырождение валентной зоны, и зона тяжелых дырок сдвигается вверх по шкале энергий. В результате в слоях CdTe образуется КЯ для тяжелых дырок с потенциальным барьером  $\sim 80$  мэВ. Слои ZnTe при этом не деформированы. Однако деформация сжатия в образце с барьерным слоем ZnTe толщиной 2 МС, меньшей толщины слоя CdTe, уменьшается, что приводит к уменьшению потенциального барьера КЯ тяжелых дырок. В слое ZnTe, напротив, должна возникнуть деформация растяжения, которая снимает вырождение валентной зоны ZnTe, и зона легких дырок сдвигается вверх по шкале энергий, образуя КЯ для легких дырок. О растяжении слоя ZnTe свидетельствует тот факт, что частота продольного оптического фонона ZnTe в этом образце,

как показали измерения комбинационного рассеяния света, уменьшается на  $3 \text{ см}^{-1}$  и составляет  $203 \text{ см}^{-1}$  при температуре 300 К.

Таким образом, возникает кулоновская связь электрона в КТ с легкой дыркой в квантовой яме слоя ZnTe. Этот экситон можно считать квазипрямым, поскольку волновые функции электронов соседних слоев КТ перекрываются в сверхрешетке с такими узкими барьерами. Как будет видно из дальнейшего рассмотрения, это отразится на динамике ФЛ.

Из температурных зависимостей ФЛ определялись энергии активации  $\Delta E$  тяжелых дырок. Для прямых экситонов в образцах с ширинами барьеров 12, 4 и 2 МС они оказались равными 20.4, 22.6 и  $\sim 8.4$  мэВ соответственно. Величины  $\Delta E$  определяются активацией тяжелых дырок через эффективный барьер, равный расстоянию между квантовым уровнем и краем потенциального барьера, в смачивающий слой или в барьерный слой ZnTe, где они безызлучательно рекомбинируют на примесях или дефектах. Высота потенциального барьера КЯ тяжелых дырок уменьшается при уменьшении деформации сжатия в слое CdTe.

Энергии активации  $\Delta E$  в образце с шириной барьера 2 МС равны 6.8 и 8.4 мэВ для смачивающего слоя и прямого экситона соответственно. Эти факты подтверждают уменьшение деформации сжатия, а следовательно, и величины потенциальных барьеров КЯ тяжелых дырок в КТ и в смачивающем слое CdTe. Энергия активации прямого экситона в образце с шириной барьера 2 МС составляет 19.4 мэВ, свидетельствуя о том, что процесс активации в данном случае не связан с тяжелой дыркой. Следует отметить, что в спектре ФЛ данного образца отсутствует широкая низкочастотная полоса ( $E \approx 1.8$  эВ), связанная с люминесценцией непрямых экситонов, как в структурах с барьерами шириной 4 и 12 МС. Мы объясняем это тем, что тяжелые дырки в квантовой яме КТ CdTe переходят в КЯ для легких дырок слоя ZnTe, не достигая ближайшего слоя КТ.

### 3.2. Динамика ФЛ структур CdTe/ZnTe с барьерами шириной 12, 4 и 2 МС

Временные зависимости ФЛ прямого и прямого экситонов образца с шириной барьера 12 МС показаны на рис.2. Быструю компоненту затухания ФЛ прямого

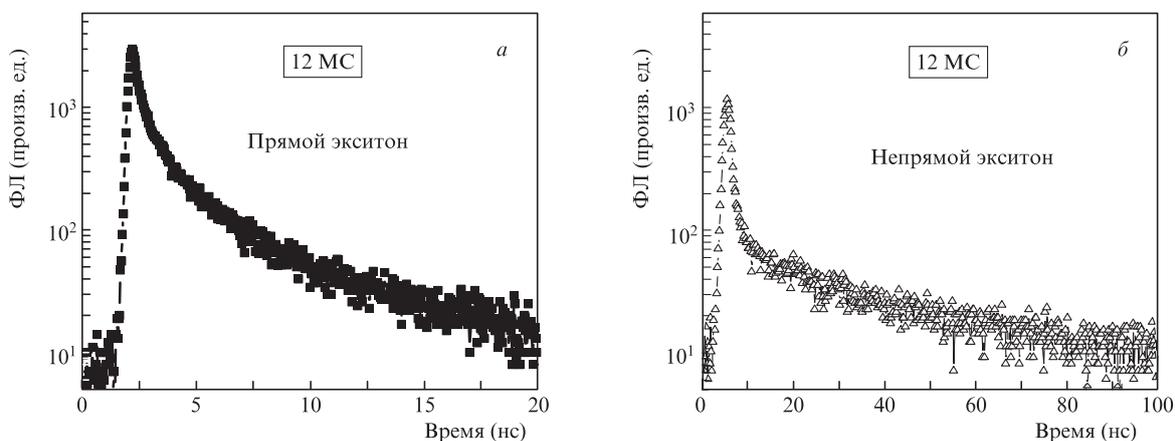


Рис.2. Кинетика ФЛ прямых (а) и непрямых (б) экситонов в сверхрешетке CdTe/ZnTe с шириной барьерного слоя 12 МС при  $T = 5$  К и  $\lambda_{\text{ex}} = 400$  нм.

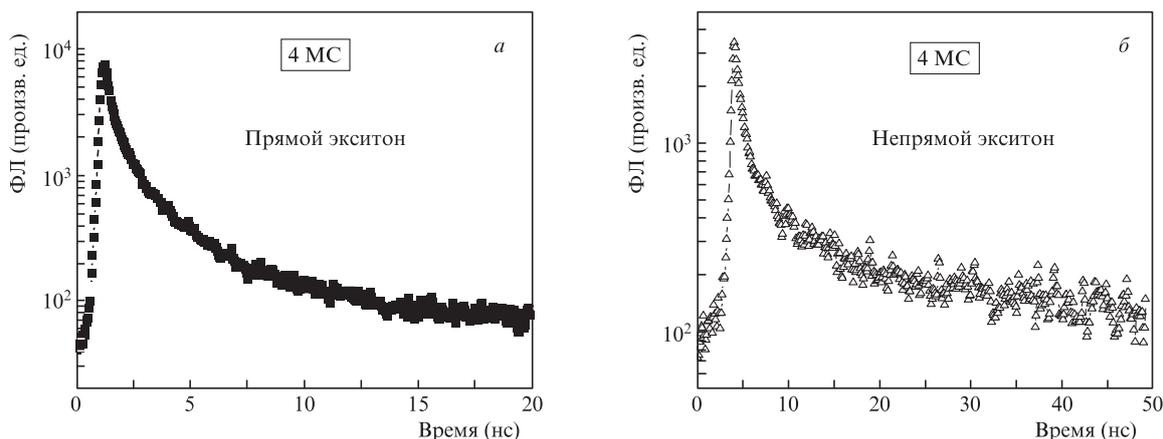


Рис.3. Кинетика ФЛ прямых (а) и непрямых (б) экситонов в сверхрешетке CdTe/ZnTe с шириной барьерного слоя 4 МС при  $T = 5$  К и  $\lambda_{\text{ex}} = 400$  нм.

экситона можно описать экспонентой, которая определяется временем рекомбинации ярких экситонов, а медленную компоненту – темных экситонов, преобразованных в яркие в результате процессов рассеяния [4, 5]. Согласно рис.2,а, время затухания быстрой компоненты  $t_1 = 0.4$  нс, медленная компонента характеризуется временем затухания  $t_2 = 6$  нс. Время затухания быстрой компоненты ФЛ непрямого экситона составляет 3 мкс, а медленной компоненты – 22 мкс (рис.2,б).

На рис.3 представлены аналогичные спектры для образца с барьерами ZnTe шириной 4 МС. Времена затухания  $t_1, t_2$  быстрой и медленной компонент ФЛ прямого экситона составляют 0.4, 4.1 нс соответственно (рис.3,а). В непрямом экситоне время затухания ФЛ быстрой компоненты равно 3 мкс, медленной – 16 мкс (рис.3,б). Очевидно, что времена затухания ФЛ прямых экситонов почти на четыре порядка меньше, чем непрямых. Динамические характеристики быстрой компоненты ФЛ прямого и непрямого экситонов образцов с ширинами барьеров 4 и 12 МС близки по величине. Медленные компоненты прямого и непрямого экситонов меньше в образце с шириной барьера 4 МС.

Кинетика ФЛ в образце с шириной барьерного слоя 2 МС представлена на рис.4. Времена затухания ФЛ быстрой компоненты прямого и квазипрямого экситонов  $t_1$  составляют 2 нс. Время затухания  $t_2$  ФЛ медленной компоненты как прямого, так и квазипрямого экситонов равно 80 нс.

#### 4. Заключение

В образцах с ширинами барьеров 12 и 4 МС времена затухания ФЛ быстрой компоненты прямых экситонов составляют 0.4 нс, непрямых – 3 мкс. Обнаружено различие между временами рекомбинации непрямых экситонов образцов с ширинами барьеров 12 и 4 МС и образца с шириной барьера 2 МС. Характерные времена затухания ФЛ для первых двух образцов, когда рекомбинируют электроны и дырки, локализованные в пространственно разделенных соседних слоях КТ, составляют микросекунды, тогда как в третьем образце – несколько наносекунд. Мы предполагаем, что в образце с шириной барьера 2 МС в слое ZnTe в результате деформации растяжения возникает КЯ для легких дырок. Таким образом, существует экситон, связывающий электрон в КТ и легкую

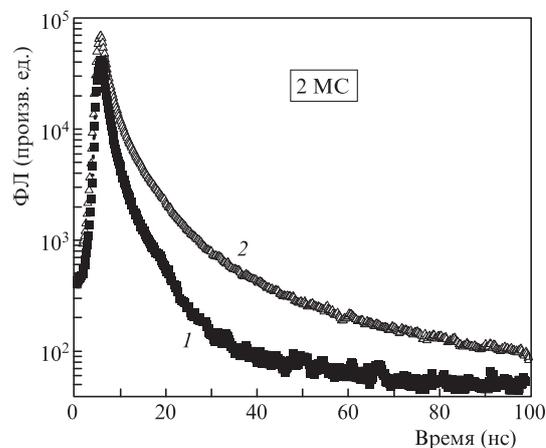


Рис.4. Кинетика ФЛ прямых (1) и квазипрямых (2) экситонов в сверхрешетке CdTe/ZnTe с шириной барьерного слоя 2 МС при  $T = 5$  К и  $\lambda_{\text{ex}} = 400$  нм.

дырку в барьере ZnTe. Учитывая перекрытие волновых функций электронов соседних слоев КТ, можно говорить о существовании квазипрямого экситона.

Авторы выражают благодарность М.Л. Скорикову за участие в обсуждении результатов.

- Han Won, Lee Ju Hyung, Choi Jin Chul, Lee Hong Seok. *J. Cryst. Growth*, **370**, 307 (2013).
- Man MinhTan, Lee Hong Seok. *Opt. Express*, **22**, 4115 (2014).
- Narakawa Yukio, Kawakami Yoi Chi, Fujita Shizuo, Fujita Shigeo. *Phys. Rev. B*, **55**, R1938 (1997).
- Smoleński T., Kazimierzczuk T., Goryca M., Jakubczyk T., Kłopotowski Ł., Cywiński Ł., Wojnar P., Golnik A., Kossacki P. *Phys. Rev. B*, **86**, 241305(R) (2012).
- Johansen J., Julsgaard B., Stobbe S., Hvam J.M., Lodahl P. *Phys. Rev. B*, **81**, 081304(R) (2010).
- Labeau O., Tamarat P., Lounis B. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 257404 (2003).
- Скориков М.Л., Заварицкая Т.Н., Кучеренко И.В., Мельник Н.Н., Karczewski G. *ФТТ*, **57**, 598 (2015).
- Mackowski S., Karczewski G., Wojtowicz T., Kossut J., Kret S., Szczepanska A., Dłuzewski P., Prechtl G., Heiss W. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3884 (2001).
- Karczewski G., Mackowski S., Kutrowski M., Wojtowicz T., Kossut J. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3011 (1999).
- Bayer M., Hawrylak P., Hinzer K., Fafard S., Korkusinski M., Wasilewski Z.R., Stern O., Forchel A. *Science*, **291**, 451 (2001).
- Makowski S., Karczewski G., Kossut J., Sek G., Misiewicz J., Prechtl G., Heiss W. *Phys. E*, **12**, 503 (2002).