

КВАНТОВОРАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА И СВЕРХРЕШЕТОК PbS — EuS

*И. В. Колесников, В. А. Литвинов, А. Ю. Сипатов,
А. И. Федоренко, А. Э. Юнович*

Впервые исследована люминесценция очень тонких (до 4 нм) пленок PbS и сверхрешеток EuS—PbS с толщиной потенциальных ям из PbS и барьеров из EuS в интервале 1–20 нм. Обнаружено, что полоса люминесценции сульфида свинца при 80 К может сдвигаться в пределах 240–440 мэВ в зависимости от толщины слоев PbS и их деформации подложкой KCl и слоями EuS. Большая часть сдвигов объясняется изменением первого уровня размерного квантования на 20–200 мэВ вверх по энергии относительно края зоны проводимости.

Введение

Интерес к сверхрешеткам (СР) на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ обусловлен как необходимостью экспериментальной проверки применимости общих идей об энергетическом спектре электронов в двумерных системах к новым полупроводниковым материалам, так и возможностью создания на их основе новых фотоприемников и излучателей ИК диапазона. Большая часть исследований посвящена системам типа PbTe — PbSnTe [1–7] с малыми потенциальными барьерами. Применение в качестве барьера широкозонного полупроводника PbEuTeSe в системах с квантовыми ямами PbTe — PbEuTeSe [8] позволяет создавать полупроводниковые лазеры, работающие при сравнительно высоких температурах (до 240 К при длине волны 4 мкм).

Успехи в создании многослойных пленок и сверхрешеточных структур на основе халькогенидов свинца и европия [9, 10] позволили поставить задачу создания композиционных сверхрешеток PbS — EuS с высокими потенциальными барьерами и очень тонкими слоями, в которых должны проявляться квантоворазмерные эффекты. Методика исследования электрических свойств таких систем встречает трудности, связанные с созданием омических контактов к отдельным слоям. В настоящей работе была поставлена задача исследования таких сверхрешеток бесконтактными люминесцентными методами. Методика, разработанная ранее для исследования тонких слоев и гетероструктур из соединений $A^{IV}B^{VI}$ при возбуждении люминесценции импульсным Nd-лазером [11, 12], была усовершенствована и применена для исследования сверхрешеток PbS — EuS. Первое сообщение о настоящей работе было сделано в [13].

1. Методика эксперимента

Образцы изготавливались в вакуумной установке с безмасляной системой откачки ($P_{\text{ост}}=10^{-4}-10^{-5}$ Па) путем термического испарения сульфида свинца из вольфрамовой «лодочки» и электронно-лучевого испарения сульфида европия и их последовательной конденсации на поверхность (001) KCl при температуре 520–570 К. Толщина слоев и скорость конденсации контролировались по уменьшению частоты откалиброванного кварцевого резонатора, расположенного рядом с подложкой. Была изготовлена серия однослойных пленок PbS толщиной от 150

до 4 нм, а также СР PbS — EuS двух типов: а) с постоянной толщиной барьеров (EuS) $b=14$ нм и изменением толщины квантовых ям (PbS) в пределах $a=0,5-15$ нм, при этом число периодов сверхрешеток изменялось от 100 до 4 так, чтобы оставалась постоянной суммарная толщина слоев PbS, равная ≈ 150 нм; б) с постоянной величиной отношения толщин слоев $a/b=1,5$ и изменением периода $(a+b)$ от 1 до 16 нм.

Ширина запрещенной зоны EuS ($E_g=1,63$ эВ) существенно больше, чем у PbS ($E_g=0,31$ эВ). Гипотетическая энергетическая диаграмма СР PbS — EuS, сделанная на основании данных о работе выхода и энергий электронного сродства соединений, дана на рис. 1. Такая диаграмма показывает, что использование для возбуждения люминесценции Nd-лазера с энергией кванта $\hbar\omega_0=1,18$ эВ дает возможность возбуждения слоев PbS без поглощения лазерного пучка в широкозонных слоях СР. При этом излучение узкозонных слоев PbS должно выходить из образца без поглощения сульфидом европия.

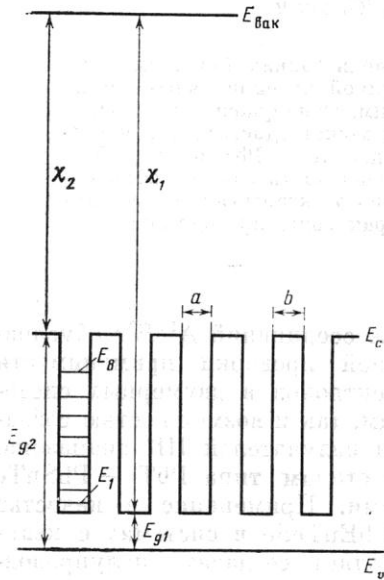


Рис. 1. Модель энергетической диаграммы сверхрешетки PbS — EuS: $E_{g1}(\text{PbS})=0,31$, $E_{g2}(\text{EuS})=1,63$ эВ, $\chi_1=3,8-4,2$ эВ, $\chi_2=2,7$ эВ. Уровни размерного квантования E_1-E_8 приведены для $a=5,5$ нм, $b=14$ нм

ра с энергией кванта $\hbar\omega_0=1,18$ эВ дает возможность возбуждения слоев PbS без поглощения лазерного пучка в широкозонных слоях СР. При этом излучение узкозонных слоев PbS должно выходить из образца без поглощения сульфидом европия.

2. Структура пленок

Для структурных исследований пленки отделялись от подложек растворением KCl в дистиллированной воде и вылавливались на предметные стекла или объектные электронно-микроскопические сеточки. Рентгеновские съемки на отражение проводились по стандартной схеме $\theta-2\theta$ сканирования на дифрактометре ДРОН-2 в излучении Cu- K_α с применением кристалла графита (200) в качестве вторичного монохроматора. Электронно-микроскопические исследования структуры пленок были выполнены на электронном микроскопе ЭМВ при ускоряющем напряжении 100 кВ. Разрешение микроскопа — 1 нм, диапазон использованных увеличений от 10 тысяч до 90 тысяч крат.

Эти исследования показали, что сульфид свинца растет на подложках из KCl в виде монокристаллических пленок в ориентации (001) с плотностью ростовых дислокаций не выше чем 10^7-10^8 см $^{-2}$.

Благодаря высокой плотности зародышей PbS пленки становятся сплошными при очень малых толщинах (~ 4 нм), что дает возможность вырастить одинарные монокристаллические слои сульфида свинца толщиной $a=4-150$ нм.

Исследование особенностей эпитаксиального роста сульфида европия на сульфиде свинца показало, что, несмотря на низкие температуры подложек ($T_p=520$ К) по сравнению с температурой плавления EuS (2833 К), пленки нарастают друг на друга послойно — по механизму Франка — ван дер Мерве, в результате чего формируются монокристалльные слои с высокой степенью совершенства кристаллического строения (рис. 2). Малая величина несоответствия периодов их решеток ($f=0,5\%$) обеспечивает псевдоморфное состояние бикристаллов PbS/EuS до толщины слоев 200 нм, при этом граница их раздела свободна от дислокаций несоответствия.

Исследования рентгеновской дифракции многослойных пленок показали, что они являются периодическими с резкими границами раздела

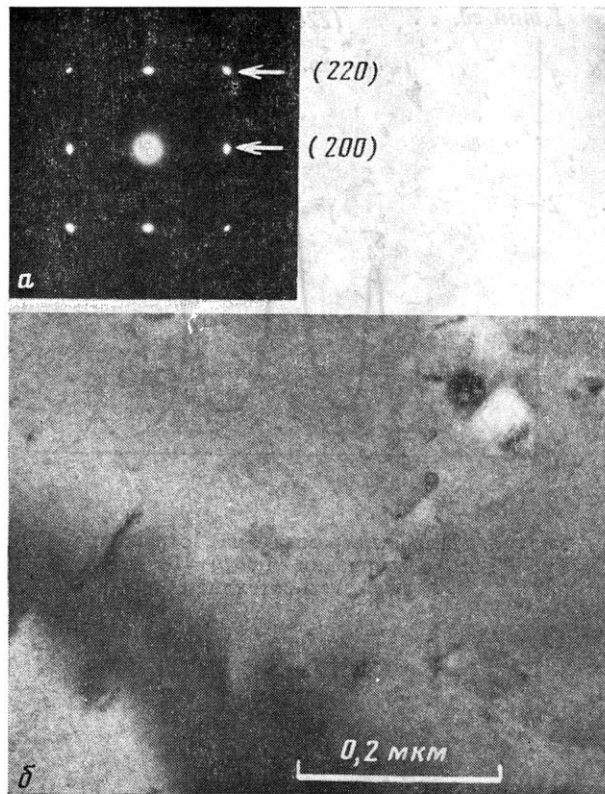


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение (б) и электронограмма (а) двухслойной пленки $\text{EuS}/(001)\text{PbS}$, выращенной на $(001)\text{KCl}$

(ширина границ не более 1 нм), о чем свидетельствуют четкие рефлекс-спутники вокруг брегговских отражений (рис. 3) и возле первичного пучка. Период сверхрешеток с высокой точностью определяется по расстоянию между рефlekсами-спутниками [14].

3. Спектры фотолюминесценции однослойных пленок PbS

На рис. 4, а показан характерный вид спектров спонтанной фотолюминесценции (ФЛ) при 80 К для пленок PbS на подложках KCl. Стрелками отмечены положения максимума $\hbar\omega_m$, края спектра на уровне шумов $\hbar\omega_k$, ширина на половине интенсивности $\Delta(\hbar\omega)_{1/2}$. Значения этих параметров в некоторых пределах зависят от уровня возбуждения $W_0 = 5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$ (см. также на рис. 5).

Основной результат опытов показан на рис. 4, б: положение спектральной линии (для определенности $\hbar\omega_k$) сдвигалось вверх по энергии при уменьшении толщины пленки на величину порядка половины ширины запрещенной зоны сульфида свинца. Эти сдвиги были намного больше сдвигов, обусловленных изменением W_0 . Однако при большой толщине пленок положение линий ФЛ было на 60–70 мэВ ниже ширины запрещенной зоны PbS ($E_g(80 \text{ К}) = 0,308 \text{ эВ}$), отмеченной на рисунке. Это можно объяснить влиянием термических напряжений, наведенных в PbS подложкой KCl при охлаждении до 80 К из-за различия их коэффициентов термического расширения. Величина изменения ширины запрещенной зоны (ΔE_p), обусловленная деформацией пленок подложкой KCl, была определена экспериментально путем сравнения положе-

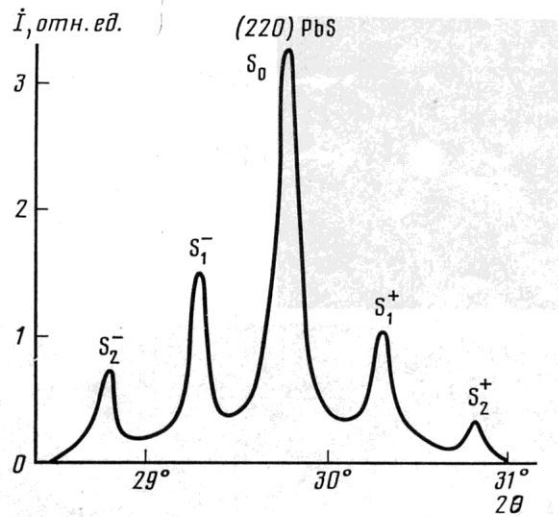


Рис. 3. Дифрактограмма на отражение CP PbS - EuS с периодом $(a+b)=18$ нм; S_n^\pm - рефлексы-сателлиты

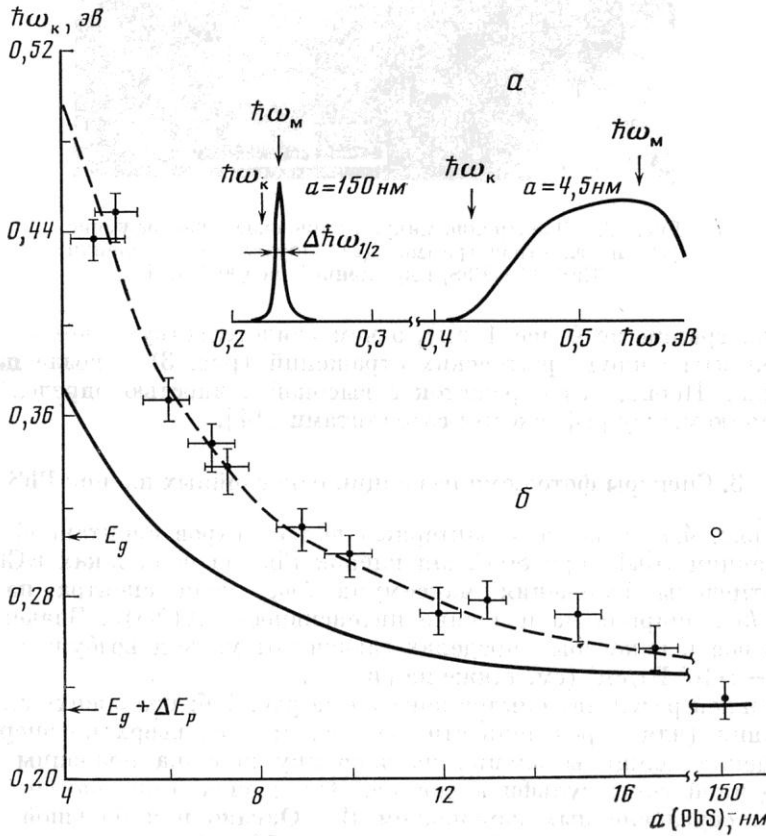


Рис. 4. Спектры ФЛ тонких эпитаксиальных пленок PbS на подложках KCl при $a=150$ и $4,5$ нм (а) и зависимость положения края спектра $\hbar\omega_k$ от толщины пленок при $T=80$ К (б). Сплошная линия - расчет по формуле (2) с учетом квантования только в зоне проводимости, штриховая линия - с учетом квантования как в валентной зоне, так и в зоне проводимости; ● - PbS на KCl, ○ - PbS на металле

Рис. 5. Зависимость положения максимума $\hbar\omega_m$ (темные точки) и края $\hbar\omega_k$ (светлые) спектров ФЛ пленок PbS с различной толщиной: $a - 4$ нм (●, ○), 9 нм (▲, △), 15 нм (■, □), 150 нм (▼, ▽) от уровня возбуждения W_0 .

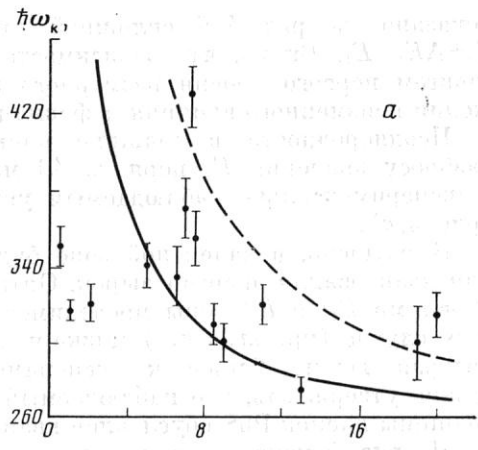


Рис. 6. Зависимость величины $\hbar\omega_k(\text{CP}) - \hbar\omega_k(\text{PbS})$, мэВ от толщины слоев PbS в CP на KCl при толщине $n_{\text{PbS}} = 14$ нм, $T = 80$ К, $W_0 = 4 \cdot 10^5$ Вт/см² (а) и положение края линии ФЛ для этих же образцов CP, снятых с подложек KCl (б). Сплошная кривая — решение уравнения (4) для первого уровня размерного квантования, штриховая — для второго

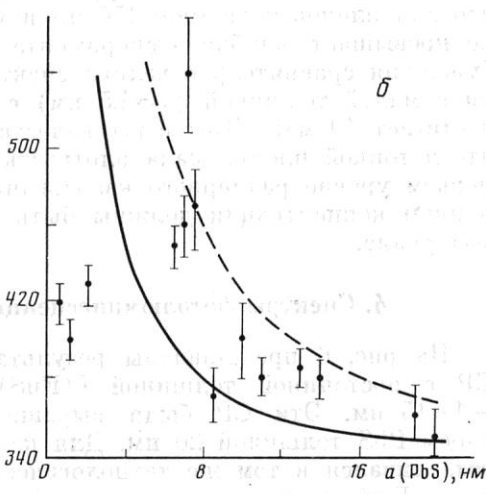
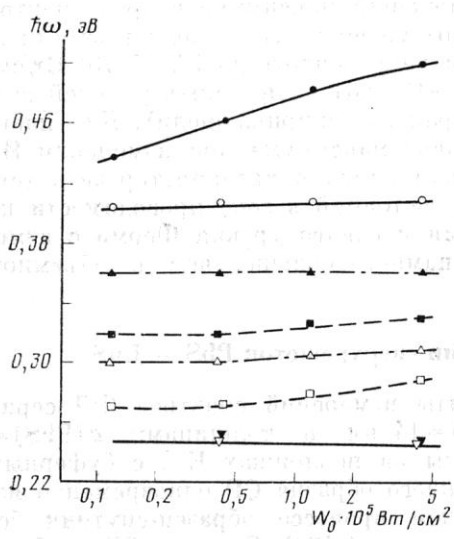


Рис. 5

Рис. 6

ния спектров ФЛ пленок до и после отделения их от подложек. Положение линии ФЛ, отделенной от KCl и выловленной на пластину пленки PbS толщиной 150 нм, совпадает с E_g сульфида свинца.

Таким образом, часть сдвига спектров ФЛ, обусловленная деформацией под действием термических напряжений, составляет $\Delta E_p = -80$ мэВ.

Оценим величину сдвига уровня размерного квантования в тонкой пленке сульфида свинца, т. е. положение первого дискретного уровня E_1 , определяемого движением электронов в потенциальной яме шириной a . Для бесконечно высокого барьера в случае, когда эффективная масса m_c^* должна зависеть от энергии E относительно дна зоны проводимости, энергия уровня E_1 определяется решением уравнений

$$(2m_c^*(E)E)^{1/2}a/\hbar = \pi n, \quad n=1, \quad (1)$$

$$m_c^*(E) = m_{c0}^*(1 + 2E/E_g), \quad (2)$$

где для простоты принята зависимость $m_c^*(E)$ в двухзонном приближении Кейна. Решение квадратного уравнения с эффективной массой на дне зоны проводимости PbS, усредненной по трем направлениям

$$\frac{1}{m_{c0}^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_{c0\parallel}^*} + \frac{2}{m_{c0\perp}^*} \right) = \frac{1}{0,093m_0}, \quad (3)$$

показано на рис. 4, б сплошной линией, соответствующей величине $E_g + \Delta E_p + E_1$. Видно, что зависимость $\hbar\omega_k(a)$ качественно описывается сдвигом первого уровня размерного квантования $E_1(a)$ при предположении неизменного влияния деформации ($\Delta E_p = \text{const}$).

Неоднородности в толщине пленок ($\Delta a \approx 1$ нм) могут приводить к разбросу значений E_1 порядка 40 мэВ при $a = 4,5$ нм, что согласуется с экспериментально наблюдаемым уширением линий ФЛ тонкой пленки (рис. 4, а).

Безусловно, в валентной зоне будут иметь место аналогичные явления квантования энергии дырок. Оптические переходы разрешены между уровнями E_1^c и E_1^v зоны проводимости и валентной зоны. Расчет $\hbar\omega_k$ в этом случае (при $m_c^* = m_v^*$) также показан на рис. 4, б штриховой линией, которая лежит ближе к экспериментальным точкам. Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемый сдвиг спектров ФЛ с уменьшением толщины пленок PbS обусловлен квантоворазмерными эффектами.

На рис. 5 показано изменение положений максимума и края спектра ($\hbar\omega_m$ и $\hbar\omega_k$) с изменением уровня возбуждения W_0 . Следует заметить, что для пленок толщиной 150 нм изменение вплоть до $W_0 = 5 \cdot 10^5$ Вт/см² не превышает ошибки эксперимента ~ 10 мэВ (для малых уровней возбуждения сравнительно велика спектральная ширина щели). Для пленки с малой толщиной ($a = 4,5$ нм) сдвиг максимума при изменении W_0 достигает 40 мэВ. Этот факт качественно можно интерпретировать тем, что в тонкой пленке мала плотность состояний в зоне проводимости на первом уровне размерного квантования и сдвиги уровня Ферми с изменением концентрации должны быть намного больше, чем в объемном материале.

4. Спектры фотолюминесценции сверхрешеток PbS — EuS

На рис. 6 представлены результаты измерений спектров ФЛ серии СР с постоянной толщиной $b(\text{EuS}) = 14$ нм и толщинами $a(\text{PbS}) = 1-15$ нм. Эти СР были выращены на подложках KCl с буферным слоем PbS толщиной 20 нм. Для каждого образца СР одновременно изготавливался в том же технологическом процессе образец-спутник без слоев EuS, но с равной суммарной толщиной PbS. Спектры СР и образца-спутника сравнивались и выделялись разностные эффекты, обусловленные СР.

На рис. 6, а показана зависимость $\hbar\omega_k$ от толщины a . Видно, что эта величина растет с уменьшением a и при $a = 7$ нм достигает 430 мэВ, что приближается к изменению $\hbar\omega_k$ в однослойных образцах сульфида свинца (рис. 4, б). Однако при дальнейшем уменьшении a происходит уменьшение этой величины. Для выяснения причин немонотонной зависимости $\hbar\omega_k(\text{СР}) - \hbar\omega_k(\text{PbS})$ от a пленки СР снимались с подложек KCl на медную пластину, а затем исследования спектров повторялись. На рис. 6, б видно, что после отделения СР от подложек зависимость $\hbar\omega_k(a)$ сохраняет свой вид. Таким образом, можно заключить, что не деформация пленок подложкой KCl является причиной падения $\hbar\omega_k$ при очень малых толщинах a . Вероятной причиной этого падения может являться люминесценция буферного слоя из PbS; это следует проверить на образцах без такого слоя.

В серии образцов с переменным периодом СР ($a+b$) наблюдался аналогичный эффект: при уменьшении ($a+b$) от 20 до 6 нм величина $\hbar\omega_k$ возрастала до 500—400 мэВ, после чего при дальнейшем снижении ($a+b$) до 1 нм она падала до 230 мэВ.

В СР PbS — EuS есть небольшое несоответствие периодов решеток ($f = 0,5\%$), которое обуславливает возникновение псевдоморфных напряжений в слоях и изменение ширины запрещенной зоны. При псевдоморфном росте пленок возникает плоское упругодеформированное состоя-

ние, когда действуют только нормальные напряжения вдоль границы раздела слоев ($\sigma_{11}\sigma_{22}$). Оценки показывают, что при несоответствии $f=0,5\%$ растягивающие напряжения в слоях PbS не должны превышать $\sigma_{11}\approx 4\cdot 10^8$ Па, а увеличение ширины запрещенной зоны PbS под действием этих напряжений составляет $\Delta E_g\approx 30$ мэВ. Таким образом, псевдоморфные напряжения в СР PbS — EuS должны приводить к сдвигу линий ФЛ по энергии вверх на ≈ 30 мэВ, что значительно меньше сдвигов, наблюдаемых на опыте (рис. 6).

Если потолки валентной зоны в PbS и EuS находятся на одинаковом энергетическом уровне, как на рис. 1, тогда потенциальные барьеры на границах в зоне проводимости определяются разностью ширины запрещенных зон $E_{g2}-E_{g1}$. Рассчитаем энергетический спектр СР PbS — EuS по модели Кронига — Пенни, следуя [15, 16] и предполагая для упрощения зависимость эффективной массы $m_1^*(E)$ в PbS по уравнению (2), а эффективную массу m_2^* в EuS считая постоянной и усредненной по спину: $m_2^*=0,42m_0$ [13]. Уравнение

$$-1 \leq \cos[(2m_1^*(E)E)^{1/2}a/\hbar] \operatorname{ch}[(2m_2^*(V-E))^{1/2}b/\hbar] + 0,5\{[m_2^*(V-E)/m_1^*(E)E]^{1/2} - [m_1^*(E)E/m_2^*(V-E)]^{1/2}\} \cdot \sin[(2m_1^*(E)E)^{1/2}a/\hbar] \operatorname{sh}[(2m_2^*(V-E))^{1/2}b/\hbar] \leq 1, \quad V=E_{g2}-E_{g1}, \quad (4)$$

решалось численно на ЭВМ. На рис. 1 показаны уровни размерного квантования E_n при $a=5,5$ нм, $b=14$ нм. При $b\leq 4$ нм уровни расширяются в мини-зоны, т. е. начинает сказываться туннельное просачивание электронов между ямами. При заданных параметрах расчета расстояния между уровнями E_2-E_1 больше kT при $T=80$ К, так что они не должны проявляться в люминесценции. Важно, что при $a\geq 6$ нм рассчитанная кривая согласуется с частью экспериментальных точек с учетом деформационного сдвига (рис. 6, а).

Таким образом, сдвиг спектров люминесценции СР PbS — EuS при уменьшении толщин слоев определяется главным образом сдвигом первого уровня размерного квантования.

5. Обсуждение результатов

Наблюдаемые сдвиги в спектрах ФЛ достигают значений порядка E_g . Такие большие сдвиги линий ФЛ не наблюдались ранее в других системах со СР. Как показывает анализ близких систем типа PbTe — PbSnTe [3], при больших сдвигах $\hbar\omega_k$ для описания зависимости $E(a+b)$ следует рассматривать шестизонное приближение во всей зоне Бриллюэна с учетом деформаций и гибридизации зон в потенциальной яме и барьере. В нашем случае такой анализ потребует учета различия зонной структуры PbS и EuS: в EuS валентная зона образована f -электронами Eu, а минимум зоны проводимости лежит в точке X зоны Бриллюэна; в PbS E_v образована p -электронами S, а минимум E_c лежит в точке L. Эти различия могут привести, по-видимому, лишь к увеличению эффективного потенциального барьера для электронов.

Следует принять во внимание, что поглощение возбуждающего кванта с $\hbar\omega_0=1,18$ эВ может заметно уменьшаться в тонких ($a\leq 4$ нм) слоях из-за сдвига возбужденных уровней и уменьшения эффективной плотности соединений. Для количественной оценки этого эффекта необходимо исследовать спектры поглощения СР PbS — EuS. Уменьшение плотности состояний при энергии, заметно большей дна зоны проводимости, должно приводить и к возможному разогреву электронного газа в тонких слоях [15]. Проверка этого предположения возможна при изменении спектров ФЛ при более низких температурах.

Сравнение расчетов с опытом было проведено выше на основе модели рис. 1, в которой недостаточно обосновано предположение об одинаковом уровне потолка валентной зоны E_v на гетерогранице PbS — EuS. В пользу того, что E_v в PbS лежит не ниже E_v в EuS, говорит сам факт достаточно интенсивного излучения в исследованных СР. В противном случае, т. е. в случае СР второго рода, вероятность излучательной рекомбинации была бы существенно понижена за счет пространственного разделения электронов и дырок.

При выращивании исследованных структур не выдерживались указанные в [17] условия, оптимальные для большого квантового выхода излучательной рекомбинации в сульфиде свинца. Предварительные опыты показали, что приближение исходной шихты и температуры испарения PbS к оптимальным условиям может увеличивать интенсивность излучения СР на два порядка.

Полученные результаты, показывающие существенное квантование энергетического спектра носителей заряда в узкозонных слоях СР и возможность уменьшения концентрации их собственных дефектов, дают основание для использования подобных структур в излучающих ИК приборах.

Литература

1. Bauer G. // Surf. Sci. 1986. V. 168. P. 462.
2. Ambrosch N. E., Clemens A., Fantner E. J. et al. // Surf. Sci. 1984. V. 142. P. 571.
3. Kriechbaum M., Ambrosch N. E., Fantner E. J., et al. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 3394.
4. Pascher A., Bauer G., Clemens A. // Sol. St. Comm. 1985. V. 55. P. 765.
5. Fujiyasu A., Ishida A., Kuwabara A. et al. // Surf. Science. 1984. V. 142. P. 579.
6. Dohler G. H., Ruden P. // Surf. Sci. 1984. V. 142. P. 474.
7. Валейко М. В., Засавицкий И. И., Матвеевко А. В. и др. // ФТП. 1987. Т. 21. С. 57.
8. Partin D. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 45. P. 487.
9. Садовская О. А., Сипатов А. Ю., Польцева О. В. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физике и технологии тонких пленок. Ч. 2. Ивано-Франковск, 1984. С. 274.
10. Михайлов И. Ф., Савицкий Б. А., Сипатов А. Ю. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 1166.
11. Зологов С. И., Юнович А. Э. // ПТЭ. 1985. № 6. С. 185.
12. Зологов С. И., Колесников И. В., Юнович А. Э. // ФТП. 1987. Т. 21. С. 1566.
13. Сипатов А. Ю., Колесников И. В., Федоренко А. И., Юнович А. Э. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по физическим процессам в полупроводниковых гетероструктурах. Т. 1. Минск, 1986. С. 167.
14. Палатник Л. С., Козьма А. А., Михайлов И. Ф., Маслов В. Н. // Кристаллография. 1978. Т. 23. С. 570.
15. Esaki L. // Recent topics in semiconductor physics. Singapore: World Scientific. 1983. P. 2.
16. Гольдман И. И., Кривченков В. Д. Сборник задач по квантовой механике. М.: Гостехиздат. 1957. С. 8, 63–65.
17. Зологов С. И., Ковалев А. Н., Парамонов В. И., Юнович А. Э. // ФТП. 1986. Т. 19. С. 616.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
9.X.1987

QUANTUM SIZE EFFECTS IN THE LUMINESCENCE OF THIN LEAD SULPHIDE FILMS IN PbS—EuS SUPERLATTICES

I. V. Kolesnikov, V. A. Litvinov, A. Yu. Sifatov,
A. I. Fedorenko, A. E. Yunovich

The luminescence of very thin (down to 4 nm) PbS films in EuS—PbS superlattices with PbS potential well and EuS barrier thicknesses ranging from 1 to 20 nm is investigated. It is found that the lead sulphide luminescence band at 80 K may shift by 240 to 440 meV depending on the thickness of the PbS layers and their deformation by the KCl substrate and EuS layers. Most of the shift can be ascribed to a change in the size quantization level by 20 to 200 meV upward in energy relative to the edge of the conductivity band.