

Московский Физико-Технический Институт
Институт Физики Твёрдого Тела

Филатов Евгений Васильевич

**Кинетика фотолюминесценции
в полупроводниковых гетероструктурах
второго типа**

Выпускная квалификационная работа на степень бакалавра

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
ведущий научный сотрудник
И.И. Тартаковский

Черноголовка 2007

Оглавление

1. Введение.....	3
1.1 Зонная структура ZnSe/BeTe.....	3
1.2 Модификация зонной структуры при высокой плотности носителей.....	4
1.2.1 Следствия для пространственно прямых оптических переходов.....	5
1.2.2 Следствия для пространственно не прямых оптических переходов.....	6
1.3 Релаксация фотовозбужденных дырок из слоя ZnSe в слой BeTe.....	7
1.4 Возможность практических приложений.....	8
2. Постановка задачи.....	9
3. Эксперимент.....	9
4. Результаты эксперимента.....	10
5. Обсуждение.....	14
6. Выводы.....	15
7. Список литературы.....	16

Введение

Зонная структура ZnSe/BeTe

ZnSe/BeTe являются структурами 2-го типа, т.е. минимумы энергии для электронов и дырок находятся в соседних слоях. В таких системах в процессе релаксации фотовозбужденных носителей по энергии происходит их пространственное разделение, в результате формируются чередующиеся слои дырок и электронов.

Структуры ZnSe/BeTe обладают большим значением локализирующего потенциала как для электронов (≥ 2.2 эВ), так и для дырок (≥ 0.8 эВ). Сильное различие в величине запрещенной зоны для разных слоёв (2.8 эВ для ZnSe и 4.5 эВ для BeTe) позволяет при фотовозбуждении избирательно генерировать электронно-дырочные пары в слоях ZnSe. При последующей релаксации по энергии происходит рассеяние дырок из слоя ZnSe в слой BeTe.

В системе реализуются излучательные переходы двух типов – пространственно прямые (стрелка ДТ), и непрямые (стрелка ИТ). (Рис. 1.) Прямые переходы происходят между носителями в слое ZnSe, при этом электрон находится в нижайшем состоянии своей ямы, а дырка находится на нижнем надбарьерном уровне. Существование дырки на нижайшем надбарьерном уровне проявляется в наличии полосы в спектре люминесценции в области примерно 2.8 эВ. Таким образом, измерения кинетики фотолюминесценции в области прямых переходов дают возможность непосредственно измерить скорость ухода дырок в слой BeTe. Непрямые в пространстве оптические переходы, отвечающие рекомбинации дырок в слое BeTe и электронов в слое ZnSe, находятся в спектральной области ≈ 2.0 эВ, при сравнительно малых накачках, которые не изменяют зонную структуру.

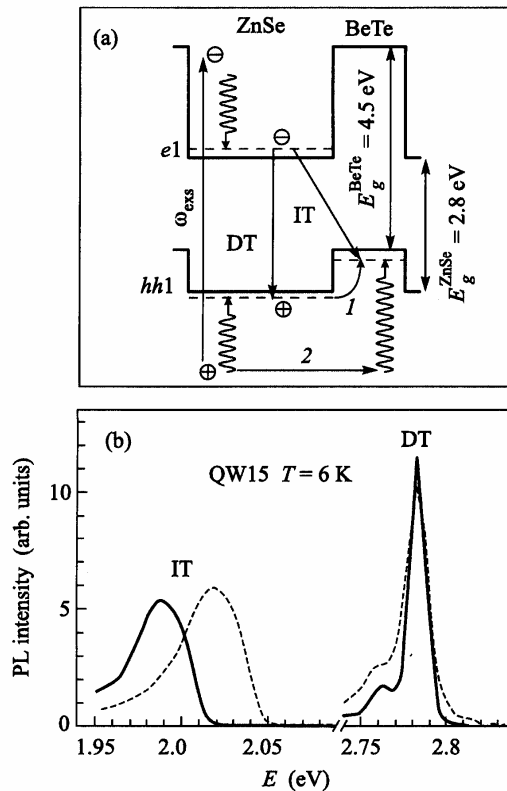


Рис.1. (а) — зонная структура гетероструктур 2-го типа ZnSe/BeTe. (б) — спектры фотолюминесценции (ФЛ) при возбуждении структуры 2-й гармоникой пикосекундного Ti-Sp лазера (точечная кривая), и непрерывным He-Cd лазером (сплошная кривая). [1].

Модификация зонной структуры при высокой плотности носителей

Для рассмотрения эффектов при увеличении накачки необходимо принять во внимание следующие соображения. Известно, что характерное время прямого перехода в гетероструктурах 1-го типа составляет порядка 100-200 пс, что можно ожидать и для рассматриваемой гетероструктуры. С другой стороны, время непрямого перехода может составлять величины порядка 100 нс [2]. Естественно ожидать, что при релаксации фотовозбужденных носителей основная часть дырок уйдет в слой BeTe, т.е. величине накачки можно в первом приближении сопоставить концентрацию разделенных носителей.

Разделенные носители создают локальное электрическое поле, которое при больших накачках приводит к «изгибу» функции потенциальной энергии носителей как функции координаты z . Естественно, при этом изменяются волновые функции электронных и дырочных состояний (рис. 2).

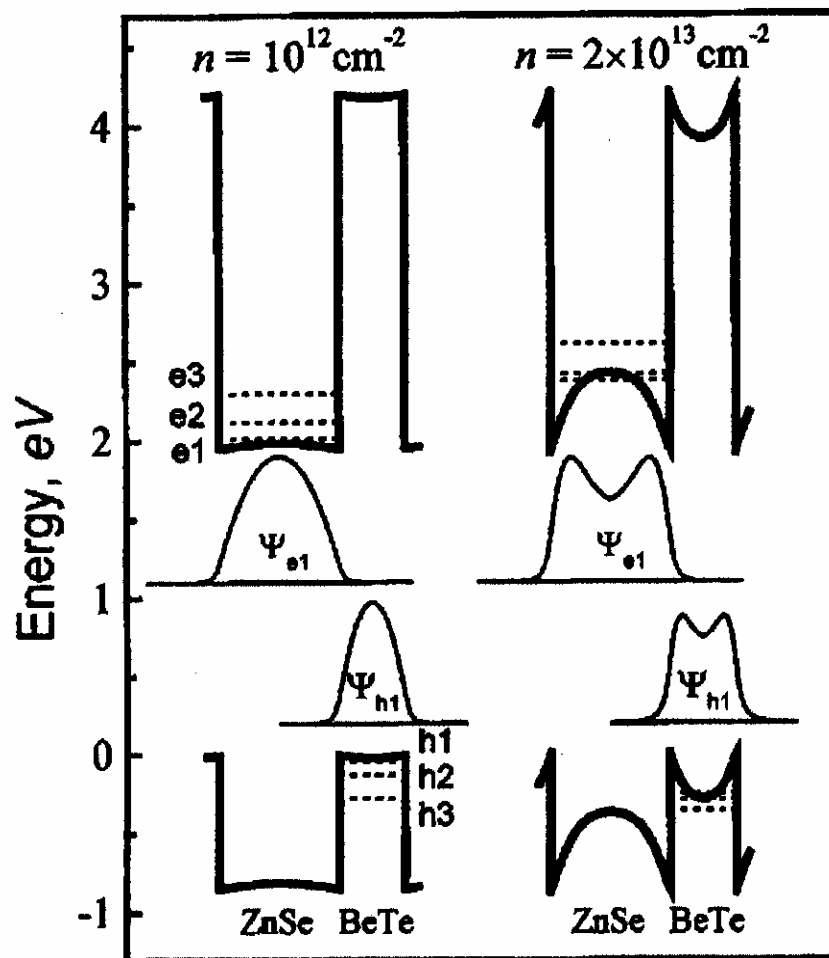


Рис.2. Зонная структура, уровни энергии и волновые функции нижайших уровней электронов и дырок в ZnSe/BeTe (7.2/4.0 нм) для случаев низкой ($n = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) и высокой ($n = 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) концентрации разделенных носителей. [3].

Изгиб валентной зоны приводит к тому, что надбарьерные дырочные состояния превращаются в состояния, ограниченные барьером. Следовательно, значительно увеличивается время перехода дырок из слоя ZnSe в слой BeTe. Время жизни τ дырки в слое ZnSe определяется временем τ_{rel} ухода фотовозбужденных дырок из слоя ZnSe в слой BeTe, излучательным временем электронно-дырочной рекомбинации τ_R в слое ZnSe и временем безызлучательной рекомбинации τ_{NR} в слое ZnSe:

$$1/\tau = 1/\tau_R + 1/\tau_{RN} + 1/\tau_{rel},$$

но, как отмечено в работах [1] и [4], для ряда структур с толщинами от 10x20/10 до 7.2/4.0 нм выполняется $\tau_{rel} \ll \tau_R, \tau_{RN}$. Таким образом, для данных структур время жизни дырки в слое ZnSe определяется единственным параметром τ_{rel} . Т.е. изменение времени τ_{rel} можно определять, измеряя время жизни дырочных состояний в слое ZnSe. Это время жизни можно измерить по длительности свечения пространственно прямого перехода.

В работе [4] время жизни дырочных состояний в слое ZnSe в зависимости от накачки (для структуры 7.2/4.0 нм) было измерено по изменению интегральной интенсивности прямого перехода. Расчеты показали достаточно сложное и немонотонное поведение зависимости $\tau_{rel}(n)$ из-за возникновения резонансных состояний между нижайшим надбарьерным уровнем и дырочными уровнями в слое BeTe при возрастании изгиба зон. Однако сглаженная расчетная кривая хорошо согласовалась с экспериментом (рис. 3).

В настоящей работе длительность прямых переходов, т.е. время жизни дырочных состояний в слое ZnSe была измерена непосредственно по время-разрешённым спектрам фотолюминесценции в области прямого перехода.

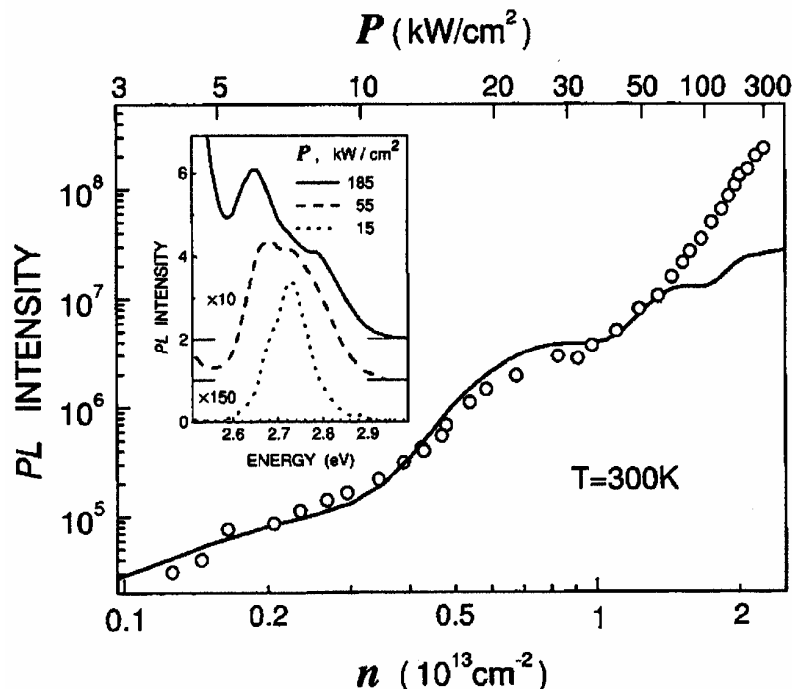


Рис. 3. Измеренные (открытые кружки) и расчетные (непрерывная линия) зависимости интенсивности ФЛ в области пространственно прямого оптического перехода от мощности накачки. На вставке изображены некоторые спектры ФЛ в области прямого перехода в зависимости от накачки. [4].

Следствия для пространственно непрямых оптических переходов

Непрямые в пространстве оптические переходы, отвечающие рекомбинации дырок в слое BeTe и электронов в слое ZnSe, находятся в спектральной области ≈ 2.0 эВ при низких уровнях фотовозбуждения ($n \leq 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). С ростом интенсивности фотовозбуждения происходит изгиб зон, соответственно изменяются волновые функции для дырок и электронов в одночастичном приближении. Это приводит к тому, что уровни энергии в яме для электронов в слое ZnSe и в яме для дырок в слое BeTe смещаются в сторону более высоких энергий. Это, в свою очередь, приводит к сдвигу фиолетового края спектра пространственно непрямых переходов в область более высоких энергий, т.н. «фиолетовому сдвигу». Так, в работе [2], при достижении мощности накачки 1000 kW/cm^2 фиолетовый сдвиг достигал значения ≈ 0.5 эВ. Численные расчеты, приведенные в той же работе, показали, что концентрации разделенных носителей $n = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ соответствует фиолетовый сдвиг ≈ 0.5 эВ. Более того, при этой концентрации фиолетовый сдвиг превышал величину энергии Ферми ≈ 0.2 эВ, соответствовавшую ширине полосы непрямого перехода.

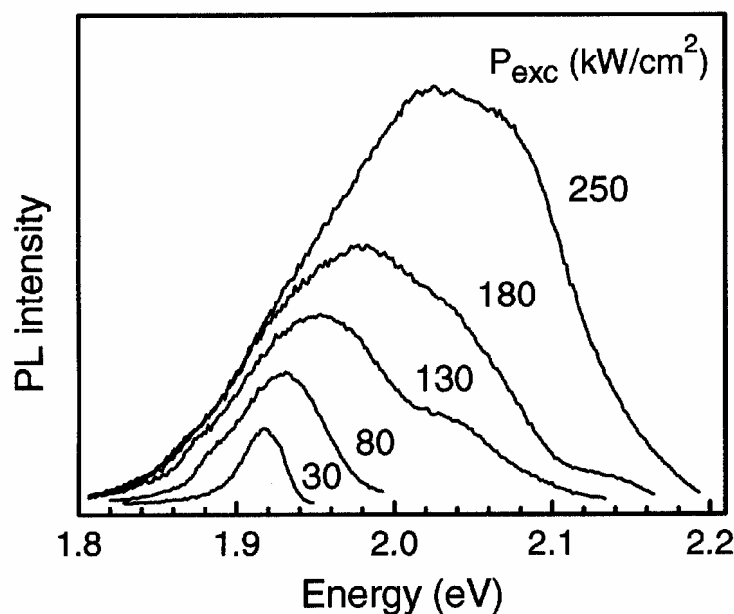


Рис. 4. Спектры ФЛ структуры ZnSe/BeTe в области пространственно непрямого оптического перехода в зависимости от мощности накачки. [5].

При увеличении плотности носителей кулоновское притяжение электронов и дырок приводит к сильной локализации носителей вблизи границ интерфейсов, существенно увеличивающей перекрытие волновых функций носителей. Это приводит к уменьшению времени радиационной рекомбинации в области непрямого перехода, что было экспериментально обнаружено в работе [2].

Как показано в работе [3], это изменение времени излучательной рекомбинации весьма значительно: от $\tau \approx 100$ нс при низких величинах накачки ($n \leq 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), до $\tau \approx 0.1$ нс при очень высоких уровнях возбуждения ($n \geq 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$).

Причем, как было показано в работе [4], экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями (рис. 5), основанными на расчете интеграла перекрытия волновых функций электронов в слое ZnSe и дырок в слое BeTe:

$$J = \int \Psi_{el}(z) \Psi_{hl}(z) dz, \quad \tau \propto J^{-2}$$

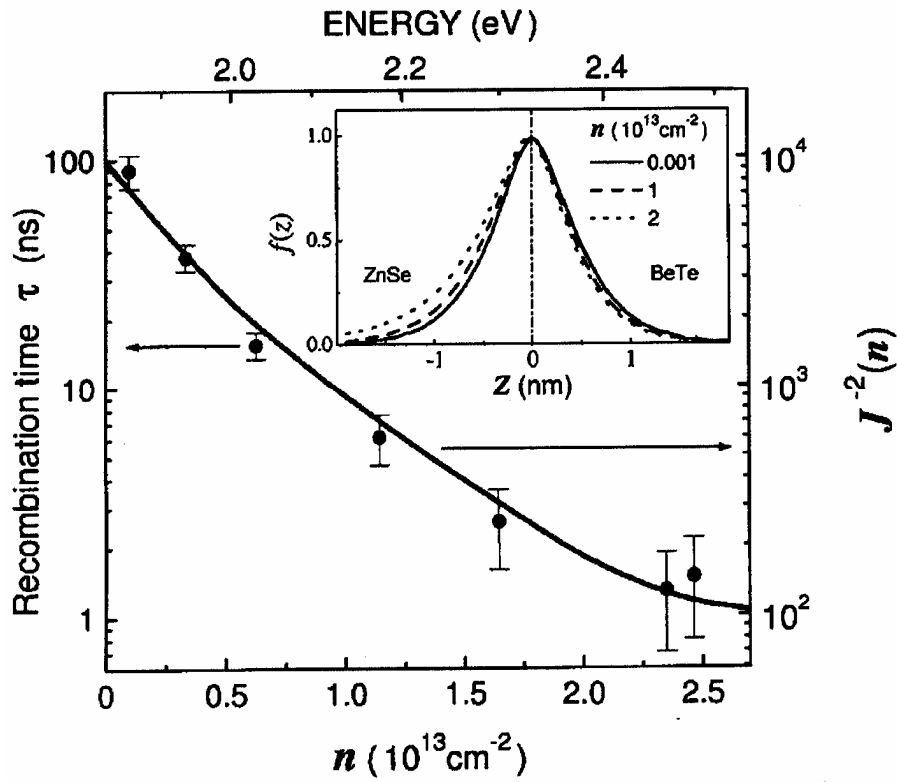


Рис. 5. Характерные времена затухания ФЛ пространственно непрямого перехода в зависимости от мощности накачки (точки), и зависимость обратного квадрата интеграла перекрытия $J^{-2}(n)$ (напрерывная линия). На вставке изображена нормированная функция $f(z) = \Psi_{e1}(z)\Psi_{h1}(z)$ в зависимости от мощности накачки. [4].

Релаксация фотовозбужденных дырок из слоя ZnSe в слой BeTe

При исследовании фотолюминесценции прямого перехода (т.е. кинетики перехода дырок из нижнего надбарьерного состояния в слое ZnSe в яму в слое BeTe) для образцов с разной толщиной слоёв, в работе [1] была обнаружена следующая зависимость: при некоторой лазерной накачке, одинаковой для нескольких образцов, люминесценция описывалась одноэкспоненциальным законом затухания с постоянными времени 23 пс для структуры ZnSe/BeTe 10x20/10 нм, 7.5 пс для 5x15/7.5 нм и 2.5 пс для 10x10/5 нм. Как видно из рисунка 6, эти данные хорошо описываются зависимостью $\tau \propto d^3$.

Для случая плоских зон и одиночного барьера для дырок простые оценки позволяют получить подобную зависимость. Действительно, для времени пролета дырки со скоростью $v \propto E^{1/2}$ барьера шириной d получаем $T=d/v$. Учитывая, что для энергии нижайшего надбарьерного состояния при большом разрыве зон, подобно одиночной квантовой яме, имеем

$$E = \pi^2 \hbar^2 / (2m_h d^2),$$

где m_h – масса дырки, и, таким образом, $T \propto d^2$.

Для коэффициента прозрачности интерфейса D имеем $D \propto k_1 \propto E^{1/2}$, и, следовательно, $D \propto 1/d$. Окончательно получаем для времени пролета носителем барьера $\tau_{rel} \propto T/D \propto d^3$.

Эффект возрастания интенсивности фотолюминесценции при увеличении толщины слоёв известен также для гетероструктур 2-го типа CdSe/ZnTe. [6].

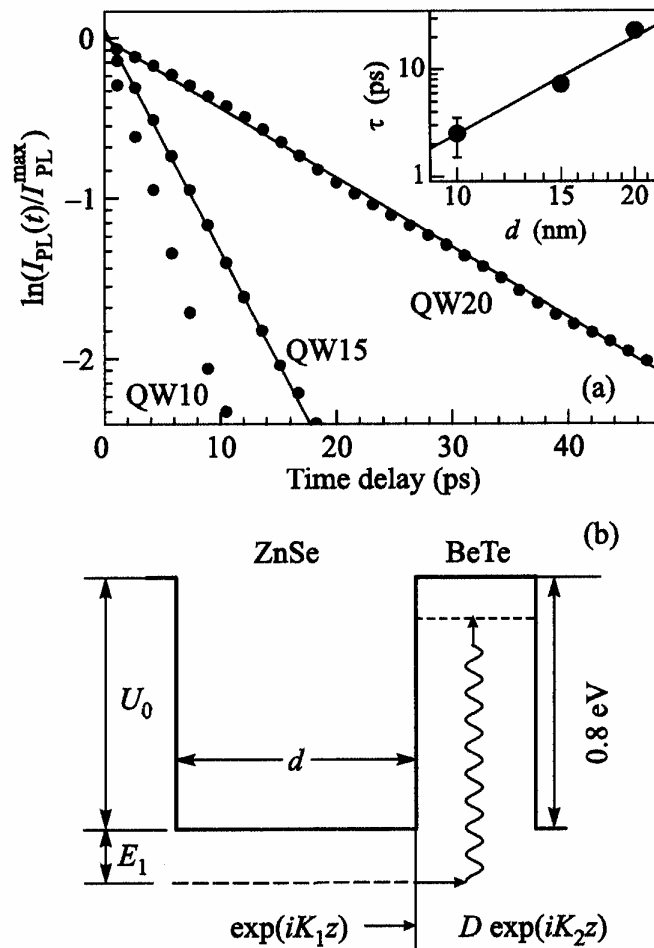


Рис. 6. Кривые затухания нормированной интенсивности ФЛ в области прямого перехода в логарифмическом масштабе для образцов с разной толщиной d слоя ZnSe. На вставке показаны времена затухания ФЛ τ при различной толщине d . [1].

Возможность практических приложений

Как отмечалось в [7], широкозонные полупроводники II-VI и III-V, такие, как ZnSe и GaN считаются многообещающими кандидатами для различных типов устройств, таких как УФ/синие/зелёные светодиоды и лазеры. Несмотря на большой прогресс и коммерциализацию III-V светодиодов на основе азота, работающих в синем и УФ диапазонах, гетероструктуры, основанные на Zn-Cd-Se, представляют также большой интерес, т.к. их областью применения является сине-зелёный диапазон. К сожалению, гетероструктуры, основанные на ZnSe, подвержены деградации за счёт дислокаций, которые действуют как нерадиационные центры возбуждения в оптически активной области. Образованию и движению дислокаций способствует сравнительно мягкая решётка II-VI в сравнении с III-V, а также более высокая ионность решёток II-VI.

Однако, как было теоретически предсказано и обнаружено экспериментально, ионность халькогенидов бериллия сравнима с ионностью соединений III-V, что приводит к существенному упрочнению решётки, и, соответственно, значительно улучшает возможность их применения в светодиодах. В материалах BeTe были достигнуты высокие степени легирования р-типа, что вместе с тем обстоятельством, что кристаллические решётки BeTe и GaAs хорошо согласуются по параметру периода решётки, привело к развитию зелёных лазерных диодов на основе ZnSe и открыло перспективы практического применения для гетероструктур ZnSe/BeTe.

Постановка задачи

При малых величинах накачки, т.е. при малых концентрациях разделённых носителей $\approx 10^{10}—10^{11}$ см⁻², зонная структура ZnSe/BeTe остается «плоской», и поэтому увеличение τ_{rel} (времени ухода фотовозбужденных дырок из состояния в слое ZnSe в слой BeTe) незначительно. При более высоких накачках, порядка 10^{13} см⁻², происходит изгиб валентной зоны и зоны проводимости за счет появления самосогласованного электрического поля, вызванного высокой концентрацией разделенных носителей. Изгиб зон приводит к появлению состояния для дырки в слое ZnSe, ограниченного потенциальным барьером, что должно привести к существенному замедлению времени ухода дырок из слоя ZnSe в слой BeTe.

В настоящей работе исследовалось влияние изгиба зон на время ухода фотовозбужденных дырок из слоя ZnSe в слой BeTe в пикосекундном масштабе времени, что определялось по длительности свечения прямого перехода в зависимости от мощности накачки системы.

Эксперимент

В эксперименте использовались образцы гетероструктур ZnSe/BeTe, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке GaAs, ориентированной в направлении $\langle 001 \rangle$, с различной толщиной и числом чередующихся ZnSe и BeTe слоёв, а именно: образец А —структура из 10 периодов чередующихся слоёв ZnSe толщиной 20 нм и BeTe 10 нм (далее обозначение 10x20/10 нм), образец В —структура 5x15/7.5 нм и С —структура 10x10/5 нм.

Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась второй гармоникой импульсного титан-сапфирового фемтосекундного лазера (длительность импульса ≈ 100 фс, период 13.3 нс), работающего в режиме самосинхронизации мод. Полученный лазерный импульс с длиной волны 422 нм ($\hbar\omega \approx 2.9$ эВ) фокусировался на поверхность образца. Диаметр пятна возбуждения варьировался в пределах от $D_{min} = 15$ мкм до $D_{max} = 70$ мкм. Измерения проводились в оптическом гелиевом криостате при температурах $T = 2-4$ К.

Плотность возбуждения лазерной накачки изменялась двумя путями. Во-первых, использование нейтрального фильтра с изменяемой толщиной позволяло снимать серии разрешенных по времени спектров ФЛ, варьируя мощность накачки в диапазоне, составляющем два порядка. Во-вторых, юстировка оптической схемы позволяла изменять размер возбуждающего ФЛ лазерного пятна на поверхности образца. В целом, это позволяло расширить общий диапазон изменения накачки до трех-четырех порядков.

Фотолюминесценция регистрировалась streak-камерой, сопряженной со спектрометром, что позволяло получать время-разрешённые спектры прямого перехода ФЛ в пикосекундном масштабе времени (рис. 7). Разрешающая способность регистрирующей системы составляла около 2 пс.

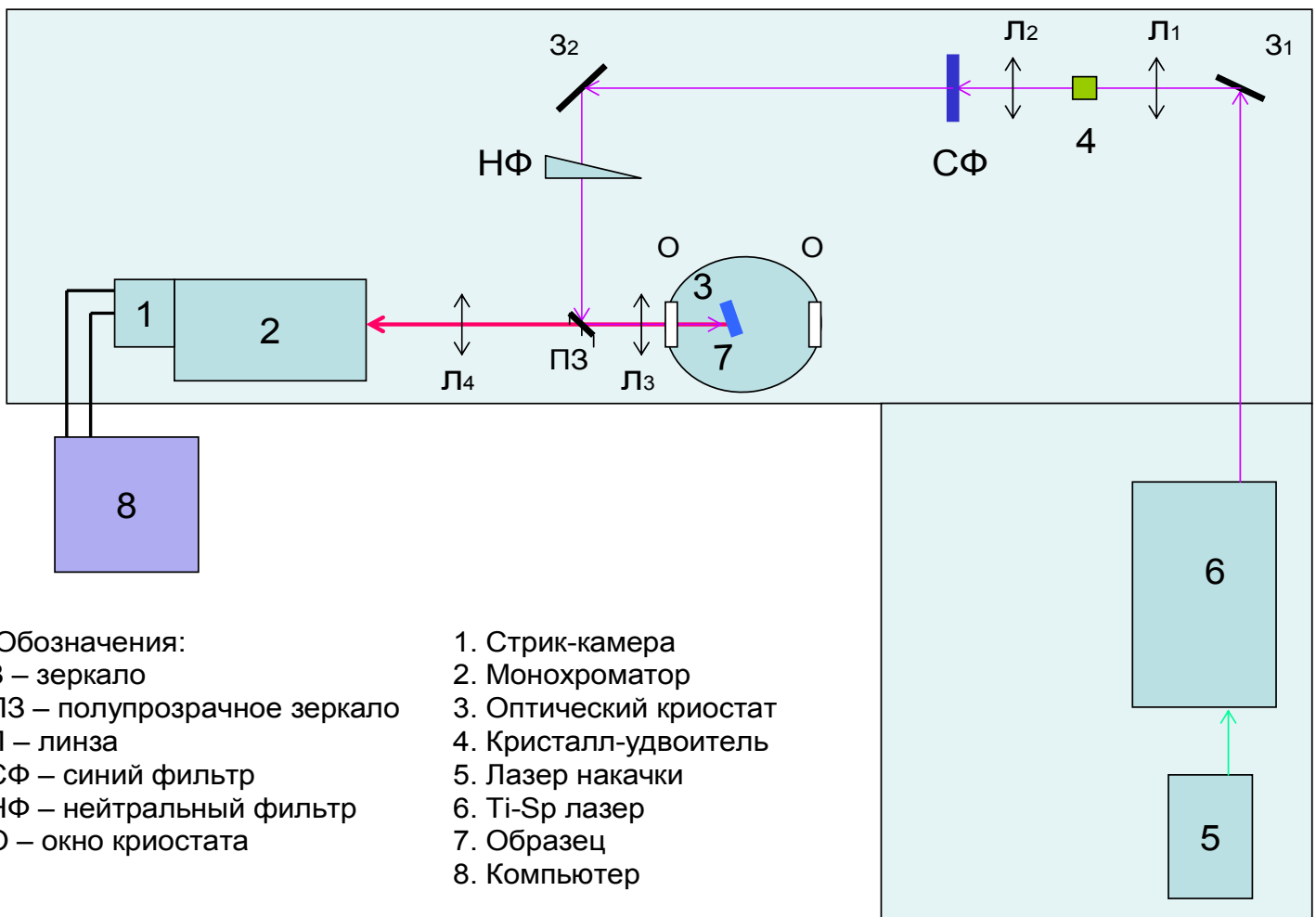


Рис. 7. Схема экспериментальной установки

Результаты эксперимента

При исследовании пикосекундной кинетики релаксации фотовозбужденных носителей в ZnSe/BeTe для структур с различной толщиной слоёв с помощью streak-камеры были получены трехмерные картинки время-разрешённых спектров в широком диапазоне мощности накачки, обработка которых позволила получить зависимости характерных времен затухания пространственно прямого перехода от мощности накачки.

На рис. 8 можно видеть трехмерные картинка время-разрешённых спектров, полученные при фотовозбуждении образца А при низкой накачке $G = 40 \text{ W/cm}^2$ (Рис. 8а) и при высокой накачке $G = 10 \text{ kW/cm}^2$ (Рис. 8б). Цветом отобразены уровни интенсивности фотолюминесценции.

На рис. 9 изображены импульсы интенсивности ФЛ, полученные при интегрировании по длине волны приведенных на рис. 8 спектров для образца А (10x20/10 нм) при двух уровнях накачки. Видно, что время затухания фотолюминесценции при высокой накачке существенно больше (150 пс), чем при сравнительно низкой (26 пс).

Измеренные зависимости времени затухания пространственно прямого перехода от мощности накачки для образцов А (10x20/10 нм), В (5x15/7.5 нм), С(10x10/5 нм) приведены на рис. 10, 11, 12, соответственно. На рис. 10 стрелками отмечены точки, полученные при обработке спектров, приведенных на рис. 8.

По оси абсцисс графиков рис. 10, 11, 12 отложена средняя по времени мощность накачки G . В то же время, средняя мощность G на графиках пересчитана в концентрацию разделенных носителей n (верхняя ось графика), возникающую в системе после действия каждого импульса лазерного возбуждения. Как видно из графиков, при низкой накачке, соответствующей плотности носителей $n \approx 10^9$ - 10^{11} cm^{-2} , изменение времени затухания прямого перехода сравнительно мало. При увеличении плотности носителей до величины $n \approx 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ наблюдается значительный рост времени затухания прямого перехода. Как следует из рис. 10, 11, 12, время релаксации увеличилось для образца А ($10 \times 20 / 10 \text{ нм}$) с $\approx 18 \text{ пс}$ до 180 пс , для В ($5 \times 15 / 7.5 \text{ нм}$) — с 4 - 6 пс до $\approx 80 \text{ пс}$ и для С ($10 \times 10 / 5 \text{ нм}$) — с $\approx 1,9 \text{ пс}$ до $\approx 27 \text{ пс}$. Таким образом, для всех образцов наблюдается возрастание времени затухания прямого перехода более чем на порядок.

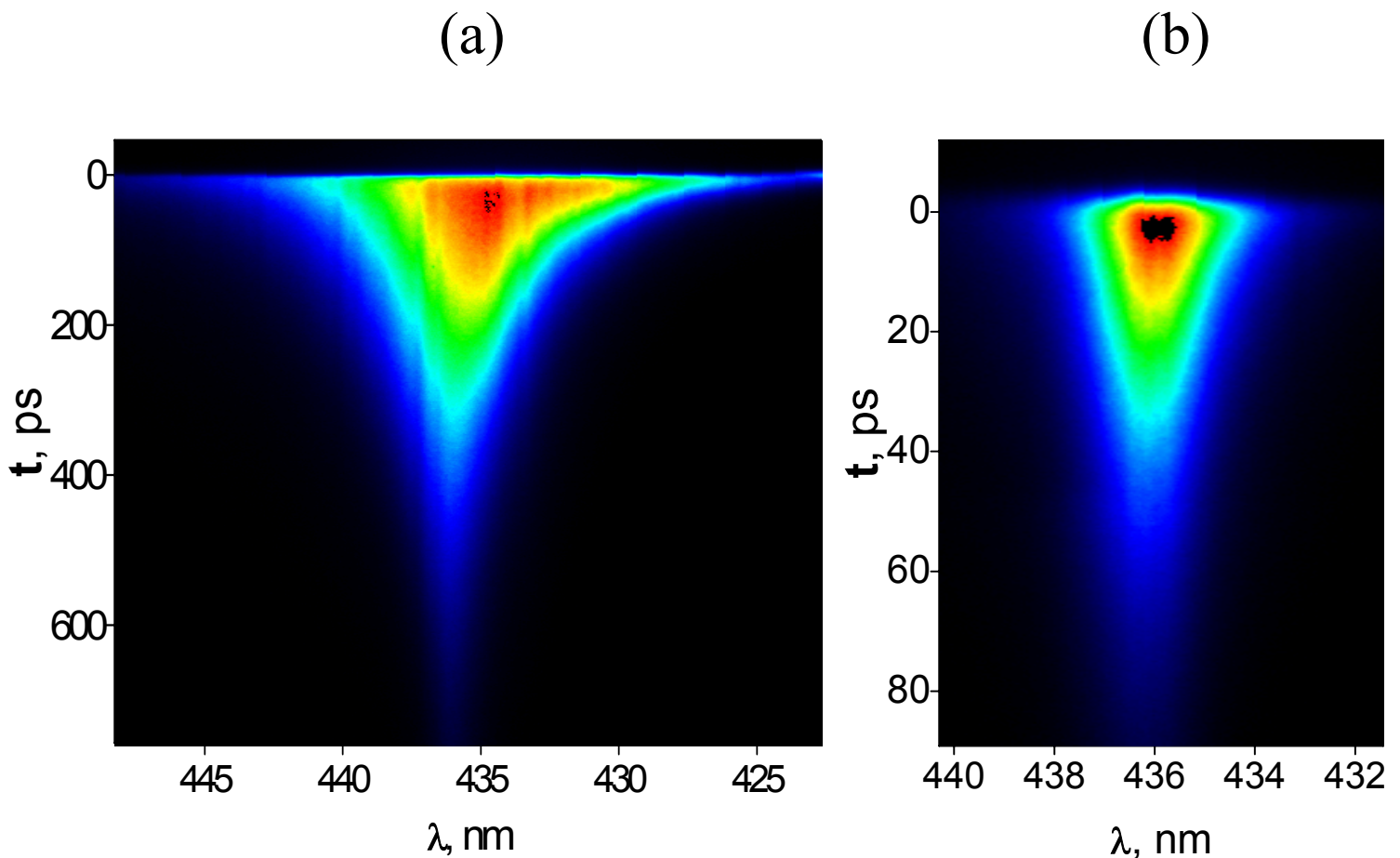


Рис. 8. Трехмерные изображения время-разрешённых спектров фотолюминесценции прямого перехода для образца А ($10 \times 20 / 10 \text{ нм}$).

(a) — накачка $G = 40 \text{ W/cm}^2$, (b) — накачка $G = 10 \text{ kW/cm}^2$. Цветом обозначены уровни интенсивности ФЛ. Время затухания ФЛ при высокой накачке (a) существенно больше, чем при низкой (b).

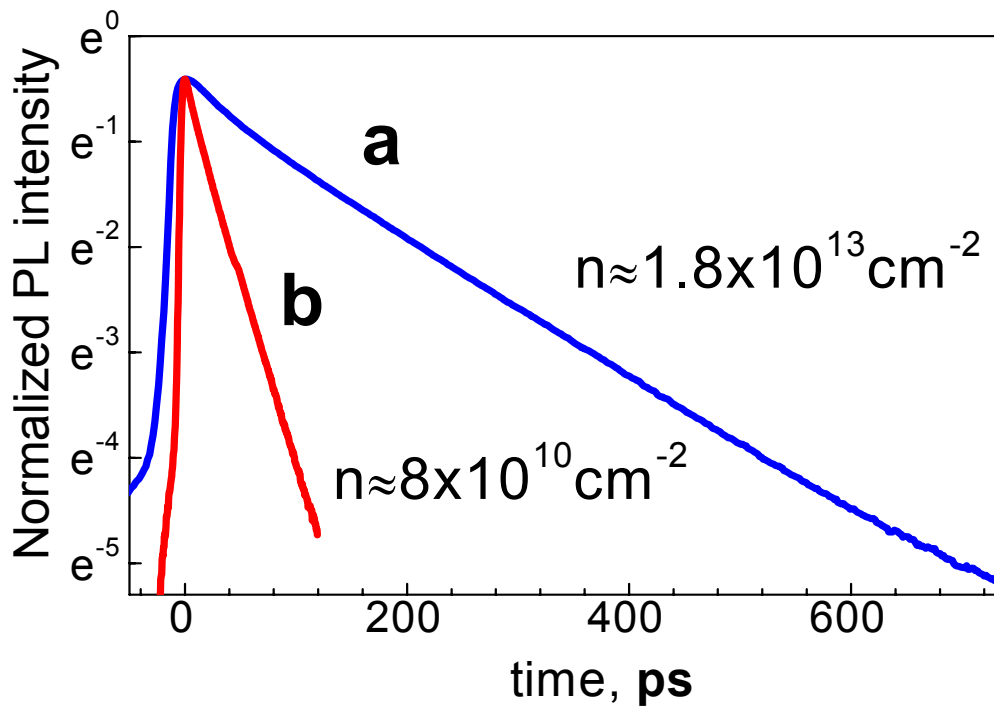


Рис. 9. Импульсы ФЛ, полученные при интегрировании по длине волны приведенных на рис. 8 спектров для образца А (10x20/10 нм) при двух уровнях накачки. Спектру на рис. 8а отвечает синяя линия, спектру на рис. 8b — красная.

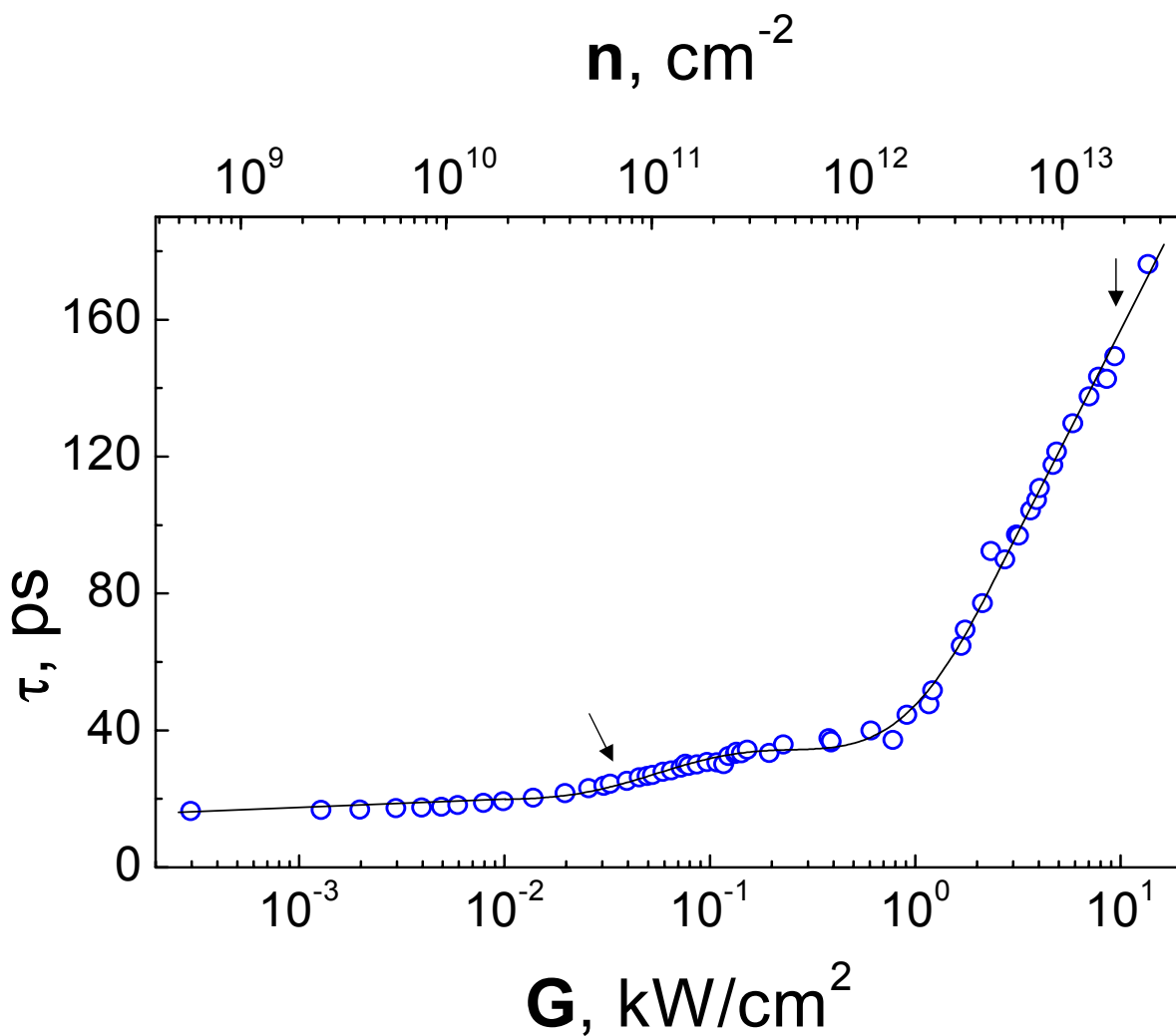


Рис. 10. Зависимость времени затухания пространственно прямого перехода от накачки для образца А (10x20/10 нм).

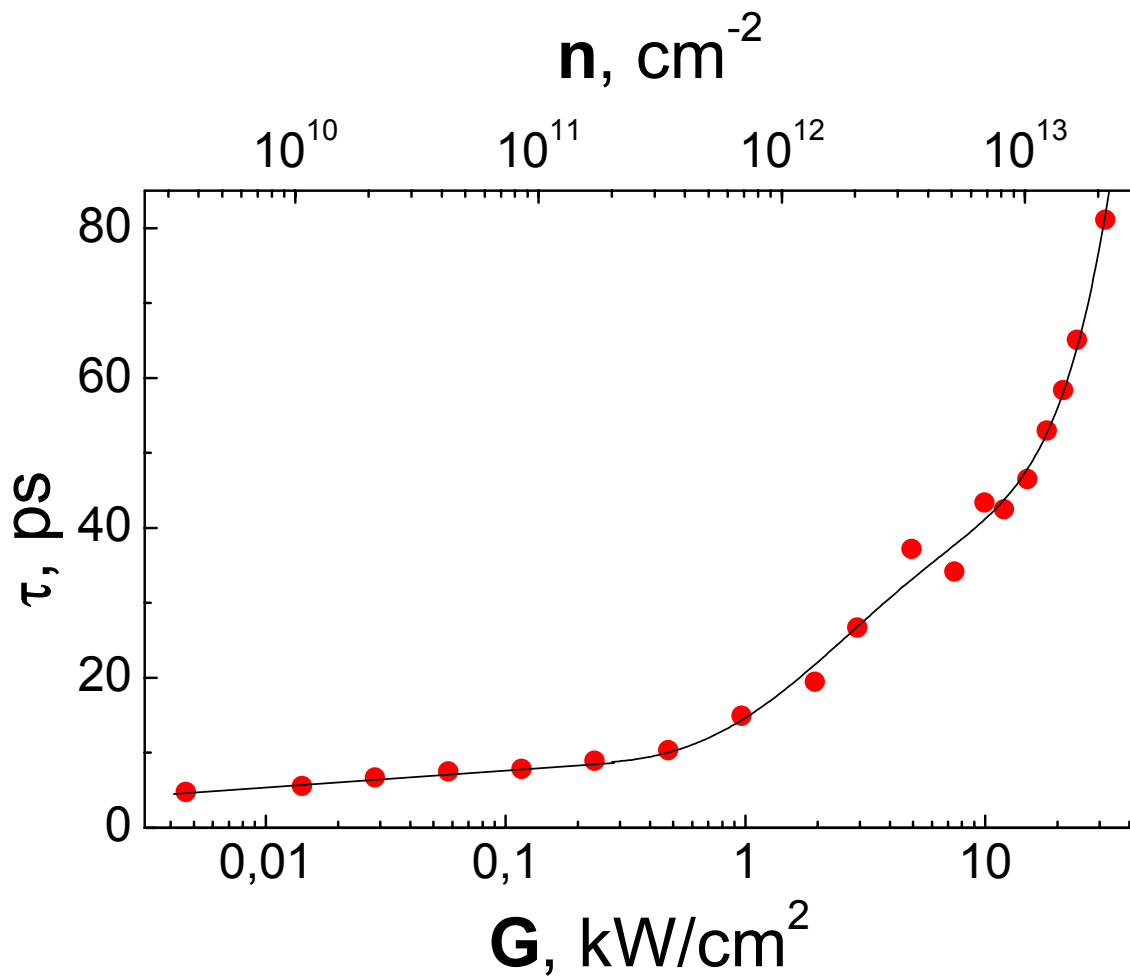


Рис. 11. Зависимость времени затухания пространственно прямого перехода от накачки для образца В (5x15/7.5 нм).

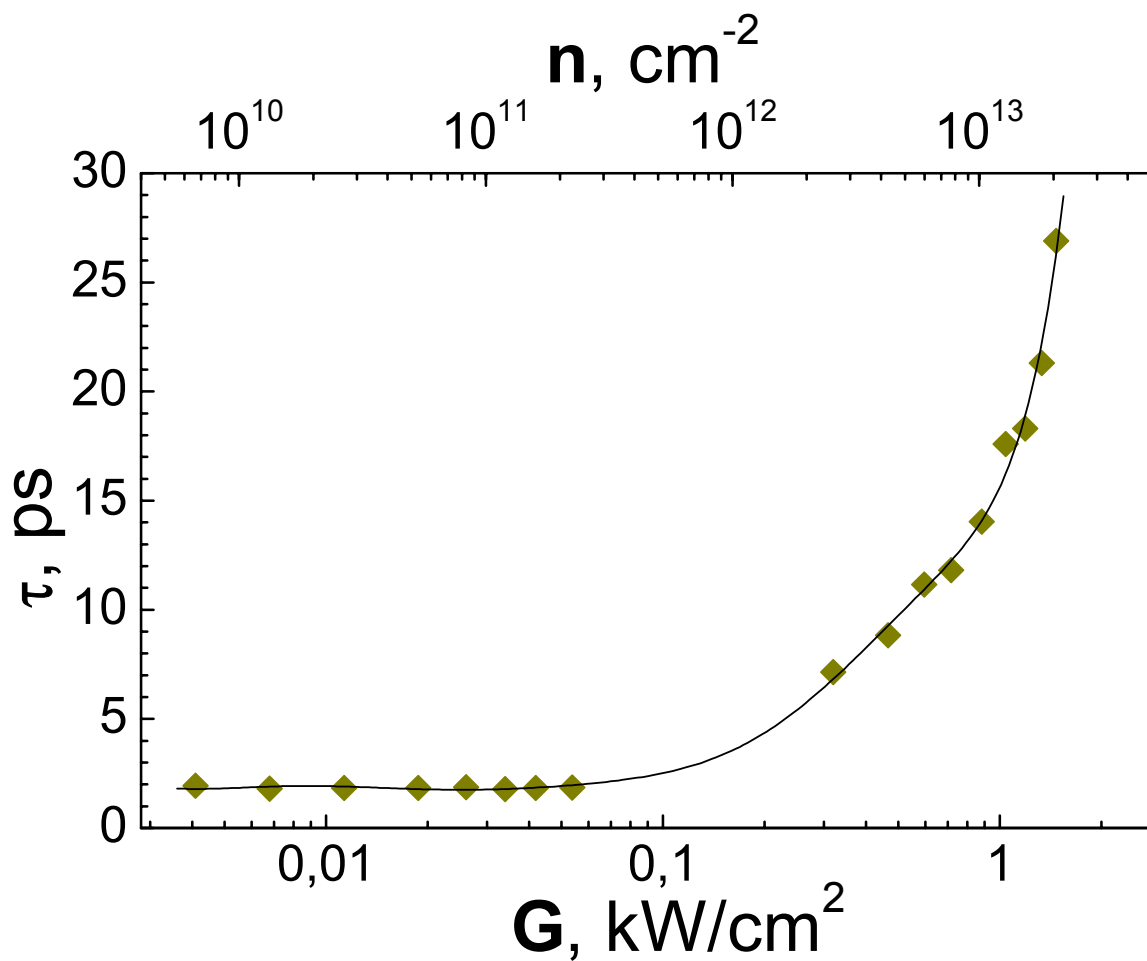


Рис. 12. Зависимость времени затухания пространственно прямого перехода от накачки для образца С (10x10/5 нм).

Обсуждение

Прямыми измерениями по времени затухания прямого перехода ФЛ получены времена релаксации фотовозбужденной дырки из надбарьерного уровня в ZnSe в слой BeTe. Диапазон изменения оптической накачки системы составлял 3-4 порядка по мощности.

Из предыдущих работ известно, что при больших накачках (соответствующих концентрации разделенных носителей порядка $n \approx 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) происходит модификация зонной структуры, вызванная самосогласованным электрическим полем, а именно, изгиб валентной зоны и зоны проводимости. Одним из проявлений изгиба зон должно являться существенное увеличение времени жизни фотовозбужденной дырки в слое ZnSe, поскольку при изгибе зон исходно надбарьерное дырочное состояние (рис. 13а) с малым временем жизни (единицы пикосекунд) должно становиться состоянием, ограниченным реальным барьером (рис. 13б).

Как видно из рис. 10, 11, 12, для всех образцов А, В и С наблюдалось существенное увеличение времени релаксации фотовозбужденной дырки из слоя ZnSe в слой BeTe с ростом средней мощности накачки. При величинах концентрации разделенных носителей, меньших $n \approx 10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, для всех трех образцов изменение времени релаксации мало, что связывается с малым изгибом зон, не приводящим к возникновению барьера. При дальнейшем увеличении накачки происходит значительный рост времени релаксации носителей, свидетельствующий о возникновении барьера для дырок в слое ZnSe. В зависимости от толщины слоя ZnSe, время релаксации увеличилось для образца А (10x20/10 нм) с ≈ 18 пс до 180 пс, для В (5x15/7.5 нм) — с 4-6 пс до ≈ 80 пс и для С (10x10/5 нм) — с $\approx 1,9$ пс до ≈ 27 пс.

Легко видеть, что при сопоставимых концентрациях разделенных носителей времена релаксации дырок из слоя ZnSe в слой BeTe обнаруживают зависимость от толщины слоя ZnSe, а именно, времена релаксации больше при больших значениях d . Этот факт можно связать с большей шириной барьера в более широких структурах.

Для полного анализа влияния модификации зонной структуры на время релаксации в образцах с различной толщиной слоя ZnSe необходимы модельные расчеты, проведение которых планируется в дальнейшем.

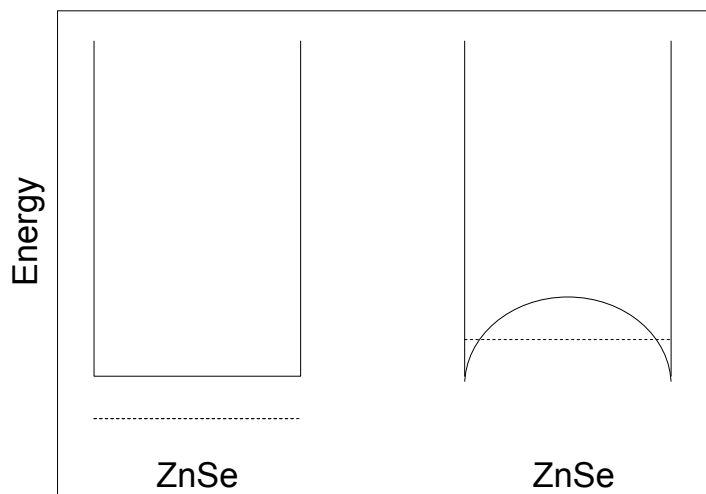


Рис. 13. Схематическое представление возникновения барьера для дырок в слое ZnSe при высоком изгибе зон.

ВЫВОДЫ

1. По кинетике пространственно прямого оптического перехода для структур ZnSe/BeTe определены времена релаксации дырок из слоя ZnSe в слой BeTe в широком диапазоне изменения накачки (3-4 порядка).
2. Показано, что с ростом накачки происходит существенное (более чем на порядок) увеличение времени релаксации дырок из слоя ZnSe в слой BeTe.
3. Наблюдаемое увеличение времени релаксации дырок из слоя ZnSe в слой BeTe при высоком уровне оптической накачки связывается с превращением надбарьерного уровня для дырки в слое BeTe в случае плоских зон в ограниченный барьером уровень при большом изгибе зон, возникающем при высокой плотности пространственно разделенных электронов и дырок ($n \approx 10^{13} \text{cm}^{-2}$).

Список литературы

1. А.А.Максимов, И.И.Тартаковский, Д.Р.Яковлев, М.Байер, А.Ваг. \Пикосекундная релаксация носителей в гетероструктурах 2-го типа ZnSe/BeTe\ Письма в ЖЭТФ **83**, в.4, 173-177 (2006).
2. С.В.Зайцев, В.Д.Кулаковский, А.А.Максимов, Д.А.Пронин, И.И.Тартаковский, Н.А.Гиппиус, Т.Литц, Ф.Фишер, А.Ваг, Д.Р.Яковлев, В.Оссау, Г.Ландвер. \Гигантский фиолетовый сдвиг фотолюминесценции в сильно возбужденных сверхрешетках второго типа ZnSe/BeTe.\ Письма в ЖЭТФ **66**, 351-356 (1997)
3. A.A.Maksimov, S.V.Zaitsev, I.I.Tartakovskii, V.D.Kulakovskii, D.R.Yakovlev, W.Ossau, M.Keim, G.Reuscher, A.Waag, G.Landwehr. //Kinetics of radiative recombination in strongly excited ZnSe/BeTe superlattices with a type-II band alignment// Appl. Phys. Lett. **75**, No 9, 1231-1233 (1999)
4. A.A. Maksimov, S.V. Zaitsev, I.I. Tartakovskii, V.D. Kulakovskii, N.A. Gippius, D.R. Yakovlev, W. Ossau, G. Reuscher, A. Waag, G. Landwehr, //Kinetics of Radiative Recombination in Strongly Excited ZnSe/BeTe Superlattices.// Phys. Stat. Sol. (b) **221**, No 1, 523-527 (2000).
5. S.V. Zaitsev, A.A. Maksimov, I.I. Tartakovskii, D.R. Yakovlev, A. Waag. // Radiative and non-radiative recombination and peculiarities of photoluminescence kinetics in type-II ZnSe/BeTe superlattices. // 14th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology", St. Petersburg. (2006)
6. J. Haetty, E.H. Lee, H. Luo et al. // Solid State Commun. **108**, 205 (1998)
7. Radiative and non-radiative recombination channels in the exciton kinetics in type-II ZnSe/BeTe quantum wells, S.V. Zaitsev, A.A. Maksimov, I.I. Tartakovskii, D.R. Yakovlev, M. Bayer, A. Waag, in press.