

Резонансное стоксовое и антистоксовое комбинационное рассеяние света в наноструктурах CdSe/ZnSe

© М.Я. Валах, В.В. Стрельчук, Г.Н. Семенова, Ю.Г. Садофьев *

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

* Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117927 Москва, Россия

E-mail: valakh@isp.kiev.ua

Исследованы спектры комбинационного рассеяния многослойных наноструктур CdSe/ZnSe с номинальной толщиной CdSe-вставки 2.1 монослоя. Обнаружена сильная зависимость интенсивности и частотного положения многофононных стоксовых и антистоксовых LO-полос от условий возбуждения. Полученные результаты интерпретированы как резонанс с различными экситонными переходами областей CdSe-вставки и барьерных слоев ZnSe. Отличие стоксовых и антистоксовых частот LO-полос при изменении условий резонанса подтверждает неоднородный характер полосы фотолюминесценции квантовых точек CdSe.

Работа выполнена в рамках совместной Российско-украинской исследовательской программы „Нано-физика“.

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) на основе широкозонных соединений II–VI групп являются перспективным материалом для создания эффективных светоизлучающих оптоэлектронных приборов. Движущей силой процесса самоорганизации КТ являются поля упругих напряжений, возникающие за счет различия постоянных решеток подложки и гетерослоя. Формирование трехмерных когерентно-напряженных КТ приводит к уменьшению упругой энергии системы. КТ CdSe нанометровых размеров (10–100 nm) получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). В отличие, например, от гетеросистемы InAs/GaAs при осаждении слоев CdSe на гетерограницах CdSe/ZnSe реализуются эффективные процессы интердиффузии и сегрегации атомов Cd, обусловленные образованием в процессе эпитаксиального роста высокой неравновесной плотности катионных вакансий. В результате при осаждении CdSe-эпислоя с номинальной толщиной 0.5–3.0 монослоя (МС) в ZnSe-матрице образуется двумерный (2D) слой смешанного состава $Zn_{1-x}Cd_xSe$ толщиной около 10 МС, содержащий наноструктуры, обогащенные Cd. Увеличение толщины осаждаемого слоя CdSe приводит к возрастанию концентрации Cd в 2D-слое и островках [1].

В настоящей работе исследованы стоксовое и антистоксовое комбинационное рассеяние света (КРС), фотолюминесценция (ФЛ) при нерезонансном возбуждении как слоев ZnSe, так и КТ CdSe.

1. Методика эксперимента

Структуры CdSe/ZnSe получены методом МЛЭ на полупроводящем GaAs (100). Образцы содержали одиночную CdSe-вставку с номинальной толщиной 3.5 МС или двенадцать слоев CdSe толщиной по 2.1 МС, разделенных барьерными слоями ZnSe. Толщина барьерных слоев составляла 18 nm, а толщины буферного и защит-

ного слоев ZnSe — 200 и 100 nm соответственно. Буферный слой ZnSe выращивался при 280°C, а барьерные слои ZnSe — при 230°C. Слои CdSe осаждались при температуре 230°C. Для активации процесса формирования трехмерных островков CdSe использовался прогрев до 340°C с последующим охлаждением до 230°C в парах селена. Переход от двумерного осажденного слоя CdSe к формированию трехмерных образований контролировался *in situ* с помощью дифрактометра быстрых электронов.

Спектры КРС и ФЛ регистрировались на двойном спектрометре ДФС-24. Геометрия эксперимента — на отражение. Возбуждение осуществлялось дискретными линиями излучения Ar⁺-лазера. Спектральное разрешение при измерении спектров КРС составляло 1–2 см⁻¹. Точность определения частотного положения линии была не хуже 0.2 см⁻¹, что обеспечивалось одновременной регистрацией в спектре лазерных плазменных линий.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ФЛ многослойной структуры CdSe/ZnSe с номинальной толщиной CdSe-вставки 2.1 МС при резонансном возбуждении в области собственного поглощения слоев ZnSe (кривая *a*) и полосы излучения КТ CdSe (кривая *b*). В спектрах присутствует интенсивная асимметричная полоса излучения КТ CdSe при 2.559 eV (кривая *a*) и 2.554 eV (кривая *b*). При комнатной температуре асимметрия полосы наблюдалась с высокоэнергетической стороны, а при низкой температуре — с низкоэнергетической. Такая асимметрия полосы интерпретируется одновременным вкладом в ФЛ 2D-смачивающего слоя $Zn_{1-x}Cd_xSe$ (области с пониженным содержанием Cd — высокоэнергетическое крыло) и КТ CdSe (низкоэнергетическое крыло) [2]. При энергии возбуждения $E = 2.71$ eV на фоне зона-зонной

ФЛ слоев ZnSe проявляются линии резонансного КРС первого и второго порядков. При $E = 2.54$ eV спектр резонансного КРС регистрируется как в стоксовой, так и в антистоксовой области.

Из рис. 1 видно, что полоса антистоксовой ФЛ (АФЛ) (кривая *b*) незначительно смещена в низкоэнергетическую сторону по сравнению со стоксовой полосой (кривая *a*) и имеет меньшую (на 4–6 meV) полуширину. Механизм возбуждения АФЛ КТ CdSe при низкой температуре интерпретирован как процесс двухступенчатого поглощения через уровни дефектов вакансионной природы, локализованные на интерфейсе КТ [3]. При резонансном возбуждении в области поглощения КТ существенный вклад в процесс возбуждения АФЛ вносит и двухступенчатый процесс поглощения через энергетические уровни КТ [4]. При повышенных температурах актуальным становится также процесс термической активации носителей из низко- в высокоэнергетические основные состояния различных КТ.

Отметим ряд особенностей, наблюдаемых на рис. 1. Во-первых, регистрируется практически непрерывное излучение, простирающееся по энергии от края поглощения слоев ZnSe до максимума полосы излучения КТ CdSe, что может свидетельствовать о значительных флуктуациях компонентного состава твердого раствора $Zn_{1-x}Cd_xSe$ 2D-слоя вставки и размеров малых КТ CdSe. Во-вторых, ФЛ слоев ZnSe наблюдается как при прямом (стоксова ФЛ), так и при антистоксовом (АФЛ) возбуждении. Проявление АФЛ обусловлено наличием значительного количества горячих фотовозбужденных носителей, генерируемых в результате двухступенчатого поглощения через уровни КТ и дефектов. Вследствие внутриподзонной релаксации фотовозбужденных электронно-дырочных пар возможно появление неравновесных *LO*-фононов.

На рис. 2 приведены спектры КРС в стоксовой и антистоксовой областях многослойной структуры CdSe/ZnSe при резонансном возбуждении в области поглощения слоев ZnSe (рис. 2, *a*) и в области прозрачности всех слоев гетероструктуры (рис. 2, *b*). В обоих областях использовались низкие плотности возбуждения (< 10 W/cm²). Анализ спектров КРС при возбуждении в области поглощения ZnSe осложнен тем, что в ней сечение резонансного КРС и коэффициент поглощения, определяющий глубину проникновения света в образец, быстро меняются с частотой. Ситуация усложняется и вследствие различных резонансных свойств стоксовой и антистоксовой компонент рассеяния. Интенсивность антистоксового рассеяния максимальна при совпадении частоты экситонного перехода (в нашем случае максимум ФЛ) с частотой возбуждающего света (входной резонанс) и мала в условиях резонанса с рассеянным светом (выходной резонанс) [5]. Напротив, для стоксовой компоненты рассеяния величина интенсивности линии рассеяния на *LO*-фононах больше в случае выходного резонанса. Таким образом, в отличие от стоксового процесса резонансного КРС для антистоксового

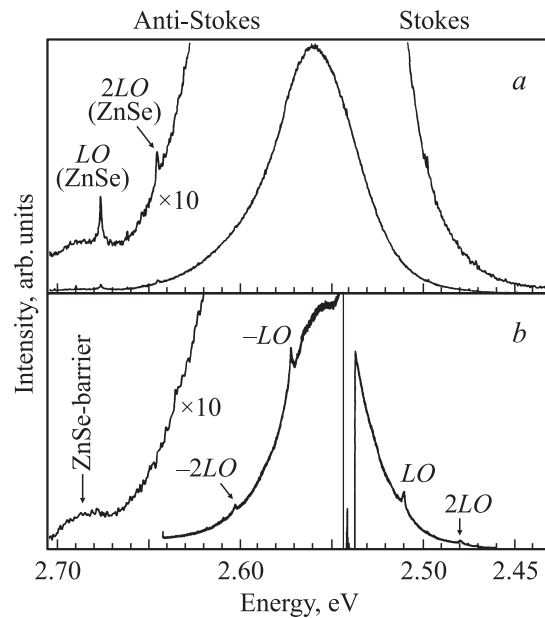


Рис. 1. Спектр ФЛ наноструктуры CdSe/ZnSe с двенадцатью CdSe-вставками номинальной толщины 2.1 нм. $E_{\text{exc}} = 2.71$ (a) и 2.54 eV (b). $T = 300$ К.

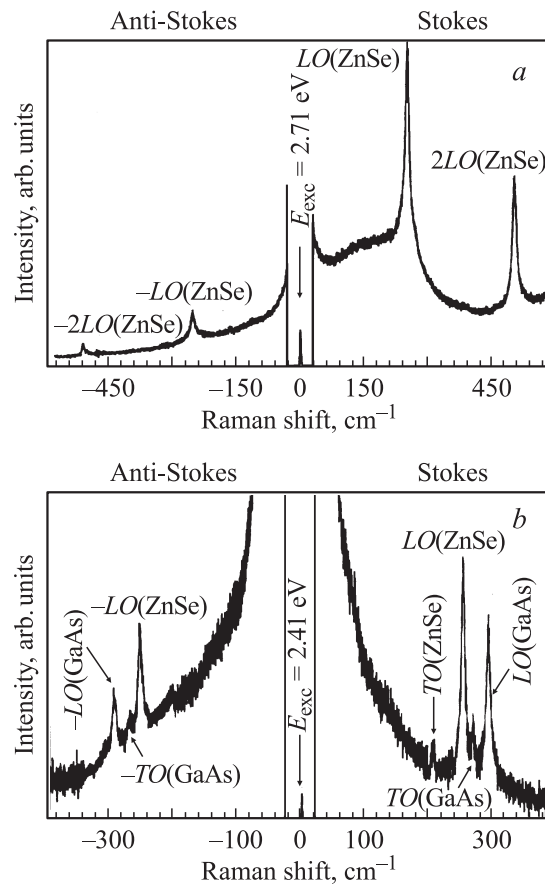


Рис. 2. Спектр КРС многослойной наноструктуры CdSe/ZnSe с номинальной толщиной CdSe-вставки 2.1 нм. $E_{\text{exc}} = 2.71$ (a) и 2.41 eV (b). $T = 300$ К.

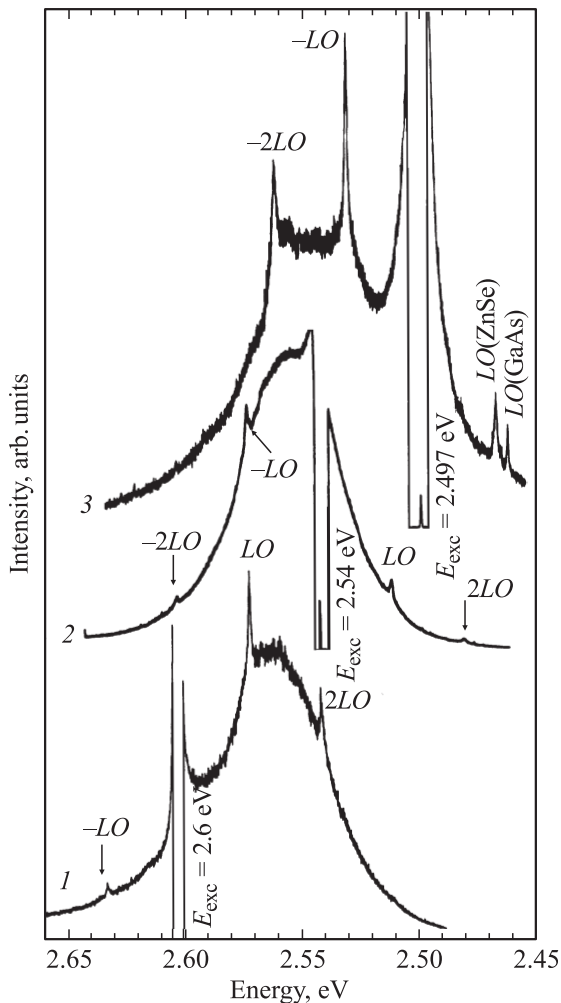


Рис. 3. Спектры резонансного КРС многослойной структуры CdSe/ZnSe при различных энергиях кванта возбуждения. $T = 300$ К.

рассеяния резонанс с возбуждающим светом является основным и сравнивать интенсивности „стоксова“ и „антистоксова“ сигналов необходимо с учетом этого факта. В нашем случае (рис. 2, *a*) для стоксовой компоненты рассеяния реализуются более близкие условия выходного резонанса с ФЛ ZnSe и, как следствие, интенсивность линий LO(ZnSe) и 2LO(ZnSe) значительно больше соответствующих антистоксовых LO-фононных линий, усиление которых обеспечивается условиями входного резонанса. Интересно отметить, что, хотя стоксовые и антистоксовые LO-фононные линии имеют практически одинаковые значения полуширины, их заметное уширение ($\Gamma = 10\text{--}11\text{ cm}^{-1}$), по-видимому, свидетельствует о возможных структурных дефектах и возможной неоднородности в распределении деформаций в зондируемых слоях ZnSe.

На рис. 2, *b* представлен спектр КРС этой структуры в стоксовой и антистоксовой областях при нерезонансном возбуждении фотонами с энергией 2.41 eV, меньшей энергетической щели E_g слоев ZnSe (2.69 eV) и энергии максимума экситонной полосы излучения КТ

(2.554 eV). Видно, что в стоксовой области кроме линий LO-фонона и TO-фонона ($\nu \approx 206.4\text{ cm}^{-1}$) барьерных слоев ZnSe в спектре присутствуют интенсивная линия LO-фонона ($\nu \approx 292.4\text{ cm}^{-1}$) и слабая линия TO-фонона ($\nu \approx 269\text{ cm}^{-1}$) GaAs-подложки. Соответствующие фононные линии ZnSe и GaAs регистрируются и в антистоксовой области, но имеют меньшую интенсивность.

Различные резонансные зависимости для стоксовой I_S и антистоксовой I_{AS} компонент рассеяния демонстрирует рис. 3. Видно, что при изменении энергии кванта возбуждения в пределах полосы излучения КТ от ее высокоэнергетического до низкоэнергетического крыла (кривые 1–3) имеет место уменьшение отношения интенсивностей стоксовой и антистоксовой линий I_S/I_{AS} . Кроме того, при возбуждении в низкоэнергетическое крыло полосы (кривая 3) наблюдается заметное смещение максимума полосы ФЛ в сторону меньших энергий.

Мы сопоставили частоты стоксовых и антистоксовых LO- и 2LO-полос для различных условий возбуждения по отношению к максимуму полосы ФЛ. Факт их различия, особенно заметный для 2LO- и -2LO-полос, свидетельствует о реализации резонансного КРС с различными электронными переходами, излучение которых и определяет природу неоднородно уширенной полосы излучения КТ, обусловленную флуктуациями размеров и особенно концентрации Cd.

Итак, мы исследовали резонансную зависимость стоксовых и антистоксовых компонент рассеяния при резонансном возбуждении спектров КРС вблизи экситонных переходов КТ CdSe. Показано, что интенсивность антистоксовых LO-фононных линий возрастает как вследствие входного резонанса с электронными переходами КТ, так и из-за неравновесного заполнения LO-фононов, генерируемых в результате внутриподзонной релаксации фотовозбужденных электронно-дырочных пар. Изменение частот 2LO- и -2LO-полос при изменении условий резонанса подтверждает неоднородный характер полосы ФЛ.

Список литературы

- [1] N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Ivanov. Phys. Rev. B **61**, 16015 (2000); D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, N.N. Ledentsov. Phys. Rev. B **61**, 16819 (2000).
- [2] C.S. Kim, M. Kim, S. Lee, J.K. Furdyna, M. Dobrowolska, H. Rho, L.M. Smith, H.E. Jackson. J. Cryst. Growth **214/215**, 761 (2000).
- [3] M.Ya. Valakh, Yu.G. Sadofyev, N.O. Korsunskaya, G.N. Semenova, V.V. Strelchuk, L.V. Borkovskaya, M.V. Vuychik, M.M. Sharibaev. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics **5**, 3, 254 (2002).
- [4] M.Ya. Valakh, N.O. Korsunskaya, Yu.G. Sadofyev, V.V. Strelchuk, G.N. Semenova, L.V. Borkovskaya, V.V. Artamonov, M.V. Vuychik. Mater. Sci. Eng. B, in press (2003).
- [5] А.А. Клочихин, А.Г. Плехин, Л.Г. Суслина, Е.Б. Шадрин. ФТТ **18**, 7, 1909 (1976).