

Спектры резонансного рамановского рассеяния в структуре ZnCdSe/ZnSe с квантовой ямой и открытыми нанопроволоками

© В.Х. Кайбышев, В.В. Травников, В.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: travn@spectr.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 1 июля 2002 г.)

В окончательной редакции 23 декабря 2002 г.)

При $T = 300$ К исследованы спектры резонансного рамановского рассеяния (РР) в образце ZnCdSe/ZnSe, в котором одновременно присутствуют одиночная квантовая яма и открытые нанопроволоки, изготовленные на ее основе. Энергии продольных оптических (LO) фононов, принимающих участие в формировании наблюдаемых спектров, в области квантовой ямы и в области образца с нанопроволоками заметно различаются. Выполнен расчет энергии LO-фононов в исследованных структурах с учетом влияния композиционного эффекта (введение Cd в ZnSe) и эффекта биаксиального напряжения. Показано, что при возбуждении в области экситонного резонанса РР происходит через свободные (протяженные) экситонные состояния на LO-фононах напряженного слоя ZnCdSe с конечными волновыми векторами вблизи центра зоны Бриллюэна. При возбуждении ниже экситонного резонанса слоя ZnCdSe заметный вклад в наблюдаемые линии РР вносят процессы резонансного рассеяния через состояния локализованных экситонов. В таких процессах рассеяния за счет конечных размеров локализованного состояния принимают участие фононы с большими волновыми векторами. При возбуждении в экситонной области толстых слоев барьера наблюдаемые линии РР формируются за счет рассеяния на фононах барьера ZnSe.

Рамановское рассеяние (РР) является основным методом исследования спектра решеточных колебаний в квантово-размерных структурах. В большинстве таких структур одна из составляющих (либо яма, либо барьер) образована бинарным соединением, а вторая формируется добавлением к двойному соединению третьей компоненты. Добавление третьей компоненты приводит к изменению частот фононов в тройном соединении (композиционный эффект) по сравнению с исходным бинарным соединением. Характерные фононные энергии могут также меняться и за счет напряжения, которое может возникать как вследствие различия постоянных решетки в составляющих квантово-размерных структур, так и вследствие отличия этих постоянных от постоянной решетки подложки. При малых концентрациях третьей компоненты в тройных твердых растворах частоты фононов в материале барьера и ямы оказываются близкими, и это заметно усложняет анализ наблюдаемых спектров РР. Интерпретация фононных состояний, которые участвуют в формировании спектров, усложняется и тем, что влияния композиционного эффекта и эффекта напряжения могут частично компенсировать друг друга и сближать характерные фононные энергии слоев бинарного соединения и тройного твердого раствора.

Данная работа посвящена исследованию спектров резонансного РР в квантово-размерной структуре ZnCdSe/ZnSe. Исследованию РР в этих структурах посвящено значительное число работ (см., например, [1–4]). Однако интерпретация наблюдаемых спектров в силу указанных выше причин носила довольно противоречивый характер. В ряде работ линии РР приписывали рассеянию на фононах материала ямы (ZnCdSe), в других работах аналогичные линии свя-

зывали с рассеянием на фононах барьера (ZnSe). Отчасти это, по-видимому, было связано с отсутствием количественного анализа фононных спектров, который бы одновременно учитывал композиционный эффект и эффект влияния напряжения. В данной работе выполнено исследование спектров РР как при возбуждении в области экситонных переходов барьера ZnSe, так и при возбуждении в экситонной области ям и проволок ZnCdSe. Полученные экспериментальные результаты сопоставлены с теоретическими оценками характерных фононных энергий, которые выполнены с учетом как композиционного эффекта, так и эффекта влияния напряжений.

1. Эксперимент

Исходные структуры ZnCdSe/ZnSe с одиночной квантовой ямой выращены на подложке GaAs (100) методом молекулярно-пучковой эпитаксии. В этих структурах квантовая яма толщиной 5 nm с $\sim 13\%$ содержанием Cd находится между буферным (25 nm) и верхним (20 nm) слоями барьеров ZnSe. На части поверхности исходных образцов методом интерференционной литографии с последующим реактивным ионным травлением создавались одномерные структуры (нанопроволоки) [5]. Травление осуществлялось практически до подложки GaAs. Период в исследованной одномерной структуре составлял ~ 260 nm, а поперечная ширина проволок равнялась $L \sim 70$ nm. Для указанных ширин проволок влияние одномерного квантования на экситонные спектры не существенно [1], поэтому для полученных одномерных структур мы используем термин „нанопроволоки“. Ось

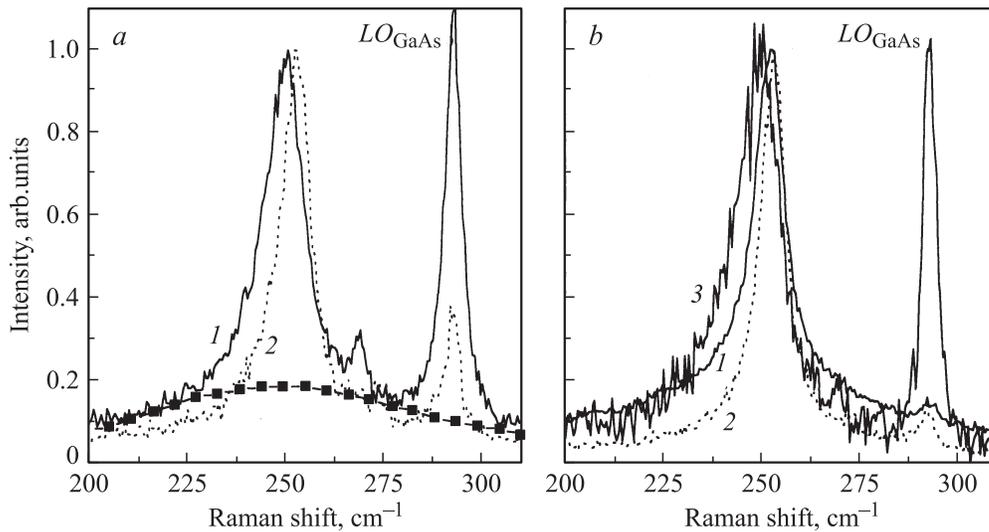


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния, полученные в области образца с нанопроволоками (*a*) и в области образца с квантовыми ямами (*b*) при возбуждении лазерными линиями 476.5 (1), 457.9 (2) и 488.0 nm (3). $T = 300$ К.

проволок была ориентирована вдоль направления [011]. Наличие на поверхности образцов как протравленных областей с нанопроволоками (НП), так и исходных непотравленных областей с квантовыми ямами (КЯ) предоставляло возможность сопоставления свойств НП и КЯ.

Возбуждение РР осуществлялось линиями 457.9, 476.5 и 488.0 nm Ar^+ -лазера. Исследования выполнялись при комнатной температуре. Регистрация рассеяния проводилась в геометрии $z(yu)\bar{z}$ (ось z совпадает с направлением роста, перпендикулярным плоскости ямы, а ось y направлена вдоль оси проволоки). Спектральное разрешение составляло величину $\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$.

2. Экспериментальные результаты

В спектрах РР наших структур для всех использованных лазерных линий при возбуждении как в областях образца с КЯ, так и в областях с НП (рис. 1, 2) присутствуют две основные линии. Положение линии в области 290 cm^{-1} остается неизменным для всех исследованных спектров. Изменение энергии возбуждения или исследуемого участка образца приводило лишь к изменению интенсивности этой линии. Исходя из энергетического положения, данную линию можно связать с РР на продольных оптических (LO) фононах подложки GaAs [6].

Положение максимума второй линии в области $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ зависит как от энергии возбуждения, так и от исследуемой области образца (КЯ или НП). По своему энергетическому положению эта линия близка к энергии LO-фононов в материале барьера ZnSe и в материале ямы ZnCdSe [1–4, 7]. Априори невозможно определить, к какой составляющей структуры ZnCdSe/ZnSe относится данная линия, однако несомненно, что она

соответствует LO-фононам в исследованных структурах; в дальнейшем будем называть ее LO-линией.

На рис. 1, *a* представлены спектры РР участка образца с НП для двух линий лазерного возбуждения 457.9 и 476.5 nm. При возбуждении линией 476.5 nm (спектр 1) линии рассеяния расположены на фоне широкой полосы люминесценции, обозначенной квадратами. Эта полоса соответствует излучению основного экситонного состояния НП ZnCdSe E_{1H} (тяжелый экситон). По положению максимума полосы люминесценции (при возбуждении выше края зоны ZnSe), а также с учетом положения максимума в спектре отражения мы оценили энергию резонанса E_{1H} в НП как 2.570 eV (энергия резонанса E_{1H} в яме меньше указанной энергии на $\sim 4 \text{ meV}$ [8]). Возбуждение линией 457.9 nm (2.707 eV) соответствует энергетической области основного экситонного состояния барьера ZnSe, положение которого при $T = 300$ К оценено нами как ~ 2.70 eV. Из рис. 1, *a* видно, что LO-линия при возбуждении в области экситонного резонанса ZnSe (спектр 2) смещается в сторону больших энергий по сравнению со случаем возбуждения в области резонанса материала ZnCdSe. При возбуждении теми же лазерными линиями (457.9 и 476.5 nm) в области образца с КЯ наблюдается аналогичный сдвиг LO-линии, но его величина заметно меньше (спектры 1 и 2 на рис. 1, *b*). При возбуждении линией 488.0 nm в области ниже основного экситонного состояния материала ZnCdSe происходит дальнейший сдвиг максимума LO-линии в сторону меньших энергий (спектр 3 на рис. 1, *b*). При этом LO-линия заметно уширяется, причем уширение носит асимметричный характер: сильнее увеличивается низкочастотное крыло этой линии.

На рис. 2 сопоставлены спектры РР, полученные при возбуждении линией 476.5 nm от области образца с КЯ

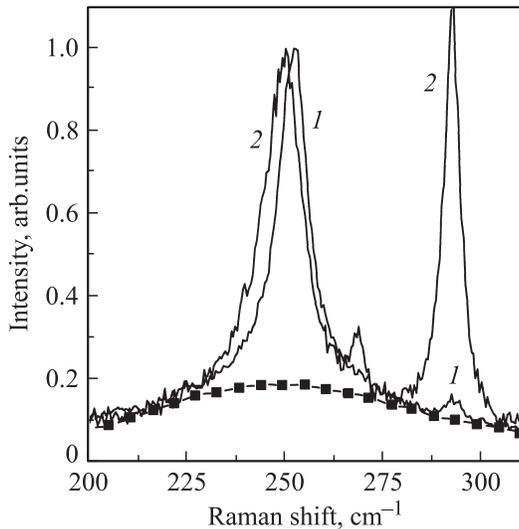


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния, полученные при возбуждении линией 476.5 нм от областей образца с квантовой ямой (1) и с нанопроволоками (2). $T = 300$ К.

(спектр 1) и от области образца с НП (спектр 2). Из рисунка видно, что при этом возбуждении LO -линия, соответствующая области образца с НП, заметно смещена в длинноволновую сторону относительно ее положения в области с КЯ.

3. Оценка энергий продольных оптических фононов в исследованных структурах

Спектр фононов в исследованных структурах может отличаться от фононного спектра объемного материала ZnSe в силу нескольких факторов: влияния композиционного эффекта, влияния эффекта напряжения и, наконец, влияния размерного квантования.

Анализ, выполненный в [1], показывает, что в наших структурах с толщиной ямы 5 нм влиянием размерного квантования на спектр фононных мод можно пренебречь.

Количественный анализ влияния композиционного эффекта и эффекта напряжения на энергию оптических фононов в исследованных структурах выполнен нами в [8,9]. На рис. 3 представлены результаты оценки уровней энергии основной продольной LO -моды при комнатной температуре для недеформированных и биаксиально напряженных кристаллов ZnSe и $Zn_{0.87}Cd_{0.13}Se$. Значение энергии LO -фонона исходного материала ZnSe, приведенное на рис. 3, соответствует значению энергии LO -моды, полученному из измеренных нами при комнатной температуре спектров РР в объемном образце ZnSe. Энергия LO -моды для ненапряженного твердого раствора $Zn_{0.87}Cd_{0.13}Se$ вычислена по формулам работы [10]. Необходимые для расчета данные взяты из [7].

Общая толщина слоев ZnCdSe и ZnSe в нашей структуре равна 50 нм. Это значение много меньше толщины когерентного роста в системе ZnSe/GaAs (~ 1000 нм [11]). В результате слои ZnCdSe и ZnSe оказываются биаксиально напряженными, сжатыми в плоскости xy , поскольку постоянная решетки толстой подложки GaAs (0.5653 нм) заметно меньше постоянных решетки $Zn_{0.87}Cd_{0.13}Se$ (0.5721 нм) и ZnSe (0.5668 нм). Используя формулы из работы [12], мы оценили энергию LO -фононов биаксиально напряженного твердого раствора $Zn_{0.87}Cd_{0.13}Se$. Как видно из правой части рис. 3, биаксиальное напряжение приводит к увеличению энергии LO -фонона и к его дублетному расщеплению. Уровни с наибольшей энергией в таких дублетах соответствуют LO -фононам с волновыми векторами вдоль оси z (штриховые линии на рис. 3). Для слоев ZnSe характер сдвига и расщепления фононных уровней аналогичен имеющему место в слоях ZnCdSe, однако соответствующие величины существенно меньше (рис. 3), поскольку различие в постоянных решетки между ZnSe и GaAs меньше, чем между GaAs и ZnCdSe.

Представленные на рис. 3 результаты показывают, что „красный“ сдвиг фононных уровней (относительно исходного материала ZnSe) за счет композиционного эффекта в слоях ZnCdSe в значительной степени компенсируется „голубым“ сдвигом, возникающим вследствие воздействия биаксиального напряжения. В результате энергии фононов в слоях ZnCdSe оказываются довольно близкими к фононным энергиям объемного материала ZnSe. Такая близость является, по-видимому, причиной того, что в ряде работ процессы рассеяния, протекающие в материале ямы, приписывались взаимодействию с фононами материала барьера (см., например, [4]).

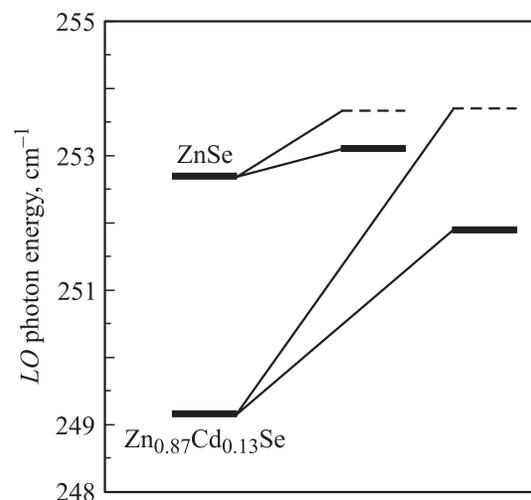


Рис. 3. Энергия LO -фононов в недеформированных (слева) и биаксиально напряженных (справа) кристаллах ZnSe и $Zn_{0.87}Cd_{0.13}Se$. $T = 300$ К. Штриховыми линиями показаны уровни, соответствующие фононам с волновыми векторами вдоль оси z .

4. Обсуждение

Вклад в наблюдаемые спектры РР могут вносить как рассеяние, происходящее в материале барьера, так и рассеяние в материале ямы. Интенсивность рассеяния пропорциональна рассеиваемому объему. В наших структурах объем материала барьера ZnSe существенно превышает объем материала ямы. При возбуждении вдаль от резонансов материала ямы этот фактор может приводить к преобладающему вкладу в наблюдаемые спектры РР процессов рассеяния в материале барьера и как следствие к проявлению в спектрах РР фононов барьера. Однако наиболее часто используемые для исследования РР линии Ag^+ -лазера в той или иной степени оказываются вблизи экситонных резонансов структуры $\text{ZnCdSe}/\text{ZnSe}$. Учет положения возбуждающих линий относительно экситонных резонансов является принципиально важным фактором при анализе обнаруженной изменчивости спектров РР.

Возбуждение линии 457.9 nm находится в энергетической области вблизи экситонного резонанса материала барьера ZnSe (см. выше). В этом случае как в результате выполнения резонансных условий возбуждения, так и вследствие большего объема материала барьера наблюдаемые спектры РР несомненно должны быть обусловлены процессами рассеяния в материале ZnSe. Энергия возбуждающего кванта (2.602 eV) для линии 476.5 nm отстоит от энергии E_{1H} (2.570 eV) примерно на энергию продольного оптического фонона и соответствует выполнению условия резонанса по рассеянному свету, когда энергия рассеянного света совпадает с энергией экситонного резонанса E_{1H} в ZnCdSe. В этом случае, как показано нами при низкотемпературных исследованиях профилей РР [8,9], наблюдаемая LO -линия соответствует рассеянию света в слое ZnCdSe и на фононах этого слоя. Доминирование рассеяния в тонком слое ямы над рассеянием в намного более толстых слоях барьера имеет место именно за счет выполнения резонансности возбуждения. Таким образом, небольшой длинноволновый сдвиг LO -линии, наблюдаемый в случае исследования РР в области образца с КЯ при переходе от возбуждения линией 457.9 nm к возбуждению линией 476.5 nm (рис. 1, b), очевидно, соответствует переходу от рассеяния в материале барьера к рассеянию в материале ямы на LO -фононах слоев ZnCdSe. В результате приходим к заключению, что энергия LO -фононов слоя ZnCdSe, участвующих в формировании наблюдаемых LO -линий, меньше, чем энергии LO -фононов слоя ZnSe.

Представленные на рис. 3 оценки показывают, что этому соответствует LO -компонента в напряженном слое ZnCdSe с волновыми векторами в плоскости ямы. Это согласуется с предложенным в [8,13] механизмом формирования LO -линии резонансного РР в КЯ через промежуточные состояния свободных (распространенных) экситонов. В [8,13] показано, что помимо непосредственно неупругого рассеяния на LO -фононах важную роль в формировании наблюдаемых линий рассеяния

играют дополнительные процессы упругого рассеяния. Упругие процессы при возбуждении в области выше резонанса приводят к участию в рассеянии дополнительных промежуточных состояний — реальных экситонных состояний с большими волновыми векторами. Это является причиной сильного увеличения вероятности РР [14]. В структурах с КЯ дополнительные упругие процессы в существенной степени связаны с процессами рассеяния на шероховатостях границ раздела [8,13]. Шероховатости могут быть описаны набором „векторов шероховатостей“ в плоскости ямы (k_{xy}) [15]. Вследствие этого выполнение закона сохранения волнового вектора в процессе РР приводит к участию в процессе рассеяния экситонов и фононов с волновыми векторами k_{xy} . LO -фононы с волновыми векторами k_{xy} соответствуют низкоэнергетической компоненте фононного дублета в напряженном ZnCdSe (рис. 3). Энергия этой компоненты меньше энергии LO -фонона напряженного слоя ZnSe, что находится в согласии с экспериментом (рис. 1).

Следует отметить, что в силу конечных значений волновых векторов LO -фононов, участвующих в рассматриваемом процессе РР, энергии этих фононов должны быть сдвинуты в красную сторону относительно их значений при $k_{xy} = 0$ [16]. Однако величина соответствующего сдвига невелика. Наши оценки, основанные на законах сохранения энергии и импульса для процессов рассеяния через состояния экситонной зоны E_{1H} , показывают, что величины волновых векторов рассматриваемых LO -фононов невелики (менее 10% от значений на границе зоны Бриллюэна) и обсуждаемый красный сдвиг для $1LO$ -линии должен быть порядка $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$. Этот сдвиг в силу небольшого различия эффективной массы для основных экситонных состояний ZnCdSe и ZnSe практически одинаков, поэтому его учет никак не сказывается на сделанных выше выводах о соотношении энергии LO -компонент, участвующих в формировании линий РР в случае рассеяния в материале барьера или ямы.

Наблюдаемый в случае возбуждения линиями 457.9 и 476.5 nm сдвиг LO -линий в области образца с НП (рис. 1, a) существенно превышает аналогичный сдвиг в области образца с КЯ (рис. 1, b). Исследуемые в нашей работе проволоки являются открытыми (незаряженными) структурами. Релаксация напряжения на открытых краях проволок может оказывать влияние на структуру наблюдаемых линий РР [1,2]. Выполненные нами оценки (рис. 3) показывают, что разница между фононными энергиями в ZnCdSe и ZnSe для ненапряженных свободных материалов заметно больше, чем для напряженных. Увеличение обсуждаемого сдвига LO -линий связано, очевидно, с проявлением эффекта релаксации напряжения. Релаксация напряжения для фононных состояний проволоки непосредственно проявляется при сопоставлении спектров, полученных от области образца с КЯ, со спектрами из области с НП для линии лазерного возбуждения 476.5 nm (рис. 2).

Линия 488.0 nm соответствует возбуждению в области ниже основного экситонного состояния ямы. Мы предполагаем, что появление низкоэнергетического крыла *LO*-линии связано с увеличением вклада процессов резонансного рассеяния через состояния локализованных экситонов. При резонансном возбуждении в области основного экситонного состояния процесс РР идет через состояния свободных экситонов [8,13]. При этом в процессе участвуют фононы с малыми волновыми векторами из области вблизи центра зоны Бриллюэна. По мере удаления от резонанса вероятность такого рассеяния, естественно, уменьшается. Вместе с тем при смещении в сторону меньших энергий может возрастать вероятность резонансного рассеяния через состояния локализованных экситонов, хвост плотности состояний которых может тянуться в сторону меньших энергий на большие расстояния. Такое рассеяние по своей природе аналогично наблюдавшемуся ранее РР через состояния связанных экситонов [17,18]. В этом случае за счет конечных размеров локализованных состояний в процессе рассеяния могут принимать участие фононы с большими волновыми векторами и соответственно с меньшими энергиями. Это, по-видимому, и является причиной увеличения интенсивности низкочастотного крыла линии РР при возбуждении ниже основного экситонного состояния ямы (рис. 1, *b*).

Таким образом, в представленной работе проанализировано влияние композиционного эффекта и эффекта напряжения на спектр *LO*-фононов в биаксиально напряженных структурах ZnCdSe/ZnSe. Показано, что при малых концентрациях Cd эти два эффекта в значительной степени компенсируют друг друга, что приводит к близости *LO*-уровней в слоях ZnCdSe к положению аналогичных уровней в недеформированном объемном кристалле ZnSe. Исследованы спектры РР при возбуждении в области экситонных резонансов как слоя ZnCdSe, так и слоев ZnSe. При возбуждении в экситонной области толстых слоев барьера наблюдаемые линии РР, естественно, формируются за счет рассеяния на фононах слоя ZnSe. При возбуждении в области экситонного резонанса тонкого слоя ZnCdSe РР происходит через свободные (распространенные) экситонные состояния. При этом в рассеянии принимают участие *LO*-фононы этого напряженного слоя с малыми волновыми векторами, лежащими в плоскости слоя. При возбуждении ниже экситонного резонанса слоя ZnCdSe заметный вклад в наблюдаемые линии РР вносят процессы резонансного рассеяния через состояния локализованных экситонов. В таких процессах рассеяния за счет малых размеров локализованного состояния принимают участие фононы с большими волновыми векторами из середины зоны Бриллюэна.

Авторы благодарны С.И. Нестерову, В.И. Скопиной и Е.М. Танклевской за изготовление образцов с нанопроволоками и И.Н. Гончаруку за помощь в измерении спектров рассеяния.

Список литературы

- [1] G. Lermann, T. Bischof, A. Materny, W. Kiefer, T. Kummell, G. Bacher, A. Forchel, G. Landwehr. *J. Appl. Phys.* **81**, 3, 1446 (1997).
- [2] T. Kummell, G. Bacher, A. Forchel, G. Lermann, W. Kiefer, B. Jobst, D. Hommel, G. Landwehr. *Phys. Rev. B* **57**, 24, 15439 (1998).
- [3] I. Reshina, A. Toropov, S. Ivanov, D. Mirlin, M. Keim, A. Wang, G. Landwehr. *Solid State Commun.* **112**, 6, 351 (1999).
- [4] N.N. Melnik, Yu.G. Sadofyev, T.N. Zavaritskaya, L.K. Vodop'yanov. *Nanotechnology* **11**, 4, 252 (2000).
- [5] S.A. Gurevich, O.A. Lavrova, N.V. Lomasov, S.I. Nesterov, V.I. Skopina, E.M. Tanklevskaya, V.V. Travnikov, V.V. Tret'yakov, A. Osinsky, Y. Qiu, H. Temkin, M. Rabe, F. Henneberger. *Semicond. Sci. Technol.* **13**, 1, 139 (1998).
- [6] Landolt-Bornstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. Springer, N.Y. (1984). Group III. V. 17a. P. 243.
- [7] R.G. Alonso, E.-K. Suh, A.K. Ramdas, N. Samarth, H. Luo, J.K. Furdyna. *Phys. Rev. B* **40**, 6, 3720 (1989).
- [8] В.В. Травников, В.Х. Кайбышев. *ФТТ* **45**, 7, 0000 (2003).
- [9] V.V. Travnikov, V.H. Kaibyshev, N.V. Lomasov, S.I. Nesterov, V.I. Skopina, E.M. Tanklevskaya, J. Puls, M. Rabe, F. Henneberger. *Nanotechnology* **12**, 602 (2001).
- [10] D.L. Peterson, A. Petrou, W. Giriat, A.K. Ramdas, S. Rodriguez. *Phys. Rev. B* **33**, 2, 1160 (1986).
- [11] C.D. Lee, B.K. Kim, J.W. Kim, H.L. Park, C.H. Chung, S.K. Chang, J.I. Lee, S.K. Noh. *J. Cryst. Growth* **138**, 1-4, 136 (1994).
- [12] F. Cerdeira, C. Buchenauer, F. Pollak, M. Cardona. *Phys. Rev. B* **5**, 2, 580 (1972).
- [13] A.J. Shields, C. Trallero-Giner, M. Cardona, H.T. Grahn, K. Ploog, V.A. Haisler, D.A. Tenne, N.T. Moshegov, A.I. Toropov. *Phys. Rev. B* **46**, 11, 6990 (1992).
- [14] A.A. Gogolin, E.I. Rashba. *Solid State Commun.* **19**, 12, 1177 (1976).
- [15] Поверхностные поляритоны / Под ред. В.Л. Аграновича, Д.Л. Милса. Наука, М. (1985). 238 с.
- [16] B. Hennion, F. Moussa, G. Pepy, K. Kunc. *Phys. Lett. A* **36**, 5, 376 (1971).
- [17] P.J. Colwell, M. Klein. *Solid State Commun.* **8**, 24, 2095 (1970).
- [18] T.C. Damen, J. Shah. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 22, 1506 (1971).