

# Спектры комбинационного рассеяния света в структурах с квантовыми точками на основе полупроводников CdTe, ZnTe, CdSe и их связь с технологией изготовления

© В.С. Виноградов, Г. Карчевски\*, И.В. Кучеренко, Н.Н. Мельник, П. Фернандес\*\*

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

\* Institute of Physics, Polish Academy of Sciences,  
02-668 Warsaw, Poland

\*\* Departamento de Fisica de Materiales, Facultad de Ciencias Fisicas, Universidad Complutense de Madrid,  
28040 Madrid, Spain

E-mail: vvs@sci.lebedev.ru, kucherren@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 29 мая 2007 г.)

Изучены спектры комбинационного рассеяния света в структурах с квантовыми точками на основе полупроводников CdTe, ZnTe, CdSe, полученных методами молекулярно-лучевой эпитаксии, коллоидной химии и микроразмалывания. Во всех спектрах наблюдались локализованные продольные фононы. По зависимости частоты локализованного фонона от толщины барьера ZnTe в сверхрешетках квантовых точек CdTe/ZnTe восстановлена дисперсионная зависимость продольного фонона в ZnTe. Спектры комбинационного рассеяния света ансамблей коллоидных квантовых точек отличаются от остальных отсутствием полос теллура, а также значительной интенсивностью полосы продольного фонона CdTe. Выявлена зависимость спектров от технологии изготовления структур с квантовыми точками.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-02-00899-а).

PACS: 78.67.Hc, 78.40.Fy

## 1. Введение

Структуры с квантовыми точками (КТ) продолжают оставаться в центре внимания исследователей. Это объясняется широкими перспективами применения КТ, частично уже реализованными, а также особыми физическими свойствами КТ, отличными от свойств объемных материалов. Малые размеры КТ, большой относительный объем приграничных областей влияют на свойства локализованных в них электронов и фононов, на их взаимодействие между собой и с электромагнитным излучением. В предшествующих работах [1,2] мы исследовали с применением методов инфракрасной (ИК) спектроскопии пленки с коллоидными нанокристаллами CdTe, CdSe и наночастицами ядро/оболочка CdTe/CdSe, а также многослойные структуры с квантовыми точками CdTe и барьерами ZnTe. Была получена информация об ИК-активных частотах и влиянии на них взаимодействия с соседними КТ, а также об экранирующем действии оболочек [1]. В ИК-спектрах многослойных структур CdTe/ZnTe наблюдались проявления эффектов взаимной диффузии [2].

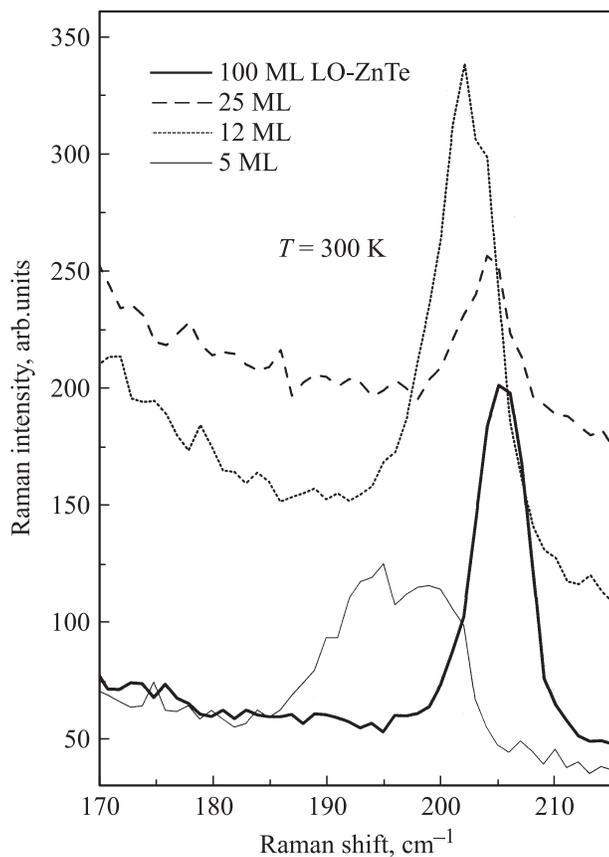
В данной работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) мы исследуем перечисленные выше структуры с КТ [1,2], а также образцы из прессованных порошков CdTe, ZnTe, полученных длительным размалыванием в мельнице (ball milling). Применение КРС позволяет получить дополнительную информацию о колебательных спектрах исследуемых структур, в частности о частотах локализованных в КТ

продольных (LO) фононов. Сравнение спектров КРС от КТ из одного и того же материала, но полученных различными технологическими методами (коллоидная химия, молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), микроразмалывание) позволяет судить о том, какие особенности привносит данный метод в структуру КТ и характеристики их ансамблей.

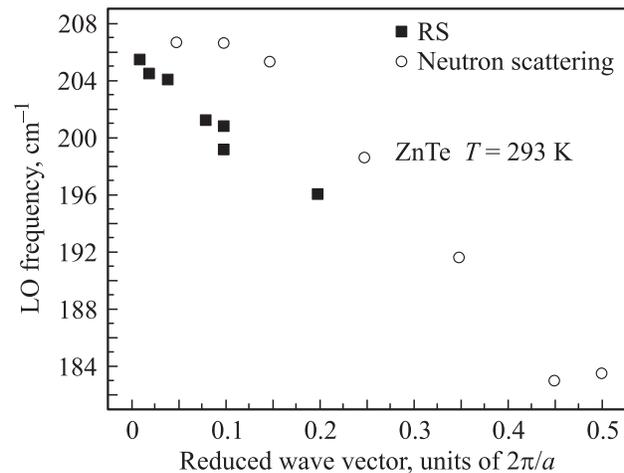
## 2. КРС в сверхрешетках CdTe/ZnTe

Мы изучали спектры КРС сверхрешеток CdTe/ZnTe с КТ CdTe и барьерами ZnTe при  $T = 293$  К. Эти структуры выращивались методом МЛЭ на полуизолирующей подложке (100) GaAs толщиной 0.4 mm. Толщина слоя CdTe составляла 1.5–3 монослоев (МС), а толщина барьерных слоев ZnTe варьировалась в пределах 5–100 МС. Подробные характеристики исследуемых образцов приведены в работе [2]. Спектры КРС измерялись на спектрометре U-1000 в геометрии обратного рассеяния при возбуждении  $\text{Ar}^{2+}$  лазером с длиной волны  $\lambda = 4880$  Å. Спектральное разрешение составляло  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Спектры КРС в области частот колебаний ZnTe для сверхрешеток с толщиной барьерных слоев 100, 25, 12 и 5 МС представлены на рис. 1. Уменьшение частоты LO-фонона ZnTe при уменьшении толщины слоя ZnTe от 100 до 5 МС составляет примерно  $10 \text{ cm}^{-1}$ . В объемных материалах моды, активные в КРС, подчиняются фундаментальным правилам отбора  $q = 0$ , где  $q$  — волновой вектор фонона, участвующего в процессе рассеяния. В структурах ограниченной размерности это правило

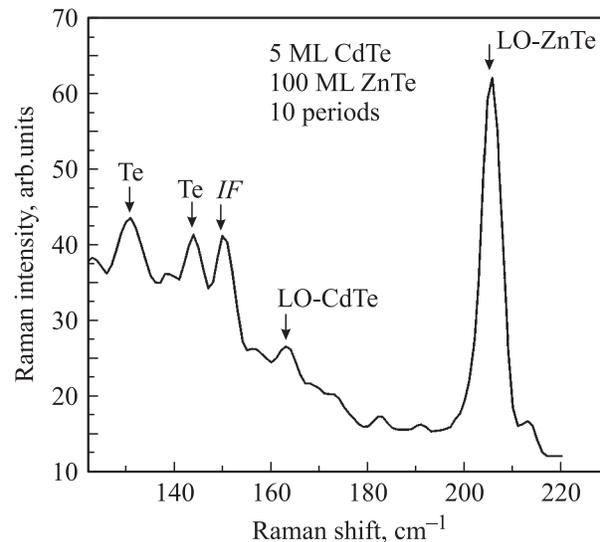
отбора не является строгим. Все фононные моды с  $\Delta q \approx 2\pi/d$ , где  $d$  — размер нанослоя или наночастицы, вносят вклад в КРС [3]. Подобно тому как это сделали авторы [4–8], исследовавшие сверхрешетки GaAs/AlAs, мы полагаем, что LO-моды, локализованные в слоях ZnTe, эквивалентны модам объемного кристалла ZnTe, волновой вектор которых  $q \sim m\pi/L$ , где  $L$  — толщина слоя, а  $m$  — целое число. Точная зависимость волнового вектора локализованной моды от  $L$  зависит от выбора модели [4–8]. В нашем эксперименте наблюдаем основное состояние фононов ( $m = 1$ ). На рис. 2 приведена зависимость частоты LO-фонона ZnTe от приведенного волнового вектора  $q = 2\pi/a(n + 1)$ , где  $a$  — постоянная решетки,  $n$  — число МС [7]. Здесь же показаны результаты измерений дисперсии LO-фононов ZnTe, полученные методом нейтронного рассеяния в объемных кристаллах ZnTe в направлении [001] [9]. Низкочастотный сдвиг LO-частот в барьерных слоях ZnTe по сравнению с данными по нейтронному рассеянию на 4–5  $\text{cm}^{-1}$ , по-видимому, связан с напряжениями растяжения в слоях ZnTe. В толстых барьерных слоях, которые наименее растянуты, этот сдвиг не превышает 1  $\text{cm}^{-1}$ . Следует также учесть, что точность определения частот LO-фононов методом нейтронного рассеяния составляет  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . Немонотонное, более резкое уменьшение ча-



**Рис. 1.** Спектры КРС сверхрешеток с квантовыми точками CdTe/ZnTe в области частот LO-фононов ZnTe при различных толщинах барьеров ZnTe (100, 25, 12 и 5 МС).



**Рис. 2.** Дисперсионные зависимости LO-фононов в ZnTe. Приводятся данные КРС для частот LO-мод сверхрешеток CdTe/ZnTe с ширинами барьеров 100, 75, 50, 25, 12 и 5 МС (темные квадраты). Для сравнения приведена аналогичная кривая, определенная методом нейтронного рассеяния (светлые кружки).



**Рис. 3.** Спектры КРС сверхрешеток с квантовыми точками CdTe (5 МС)/SnTe (100 МС) в области частот колебаний CdTe и ZnTe. Полосы, обусловленные колебаниями теллура, обозначены Te, интерфейсные моды — IF.

стоты LO-фонона в структурах с минимальной толщиной барьеров 10 и 5 МС, возможно, связано с образованием интерфейсного слоя CdZnTe и фактическим уменьшением ширины барьерного слоя ZnTe. Интересно отметить, что пик в спектре КР в структуре с толщиной барьера 5 МС расщеплен на две компоненты (рис. 1), которые соответствуют частотам 194.9 и 197  $\text{cm}^{-1}$ .

Рассеяние на LO-фононах CdTe в наноструктурах CdTe/ZnTe очень слабое. Однако в сверхрешетках CdTe/ZnTe с десятью периодами и толщиной слоя кван-

товых точек CdTe 1.5 и 3 МС проявляется максимум при  $163.3 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующий локализованному LO-фонону CdTe (рис. 3). Частота LO-фонона в объемном CdTe равна  $170 \text{ cm}^{-1}$ . Наряду с ним виден максимум при  $\omega = 151 \text{ cm}^{-1}$ , расположенный между частотами TO- и LO-фононов объемного CdTe. Особенно хорошо видна эта мода в структурах с толщиной слоя CdTe, равной 1.5 МС. Частота этой моды совпадает с частотой дипольного колебания сферы CdTe в матрице ZnTe. Эта мода (фрелиховская мода) не активна в КРС, однако она может стать активной из-за взаимодействия с соседями [10] и нарушения правил отбора. Полосы  $130$  и  $143 \text{ cm}^{-1}$  обусловлены колебаниями включений теллура. Следует отметить, что эта пара полос наблюдалась во всех наших структурах с КТ, полученных методом МЛЭ и микроразмалыванием. Исключением был полученный методом МЛЭ образец с десятью периодами слоев CdTe (5 МС)/ZnTe (100 МС), где при достаточно большой интенсивности возбуждения наблюдалась лишь одна полоса при частоте, близкой к частоте TO-колебаний CdTe. Возможно, что эта полоса связана с симметричной колебательной модой КТ CdTe, активизированной носителями заряда, заброшенными в КТ квантами возбуждающего излучения [10].

При измерении под углом  $45^\circ$  проявляется рассеяние на акустических фононах при  $\omega = 38 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3. КРС в коллоидных нанокристаллах CdTe, CdSe и CdTe/CdSe

Мы изучали КРС в пленках с коллоидными нанокристаллами CdTe, CdSe диаметром 3–4 нм, а также наночастицами ядро/оболочка CdTe/CdSe. Диаметр ядра CdTe составляет 4 нм, а толщина обволакивающего слоя CdSe — 1–2 нм. Технология изготовления таких пленок описана в [1]. На рис. 4 представлены спектры КРС в пленках на кремниевой подложке с нанокристаллами CdTe и наночастицами ядро/оболочка CdTe/CdSe. На КРС-спектрах CdTe хорошо видна линия LO-фонона при  $\omega = 162.3 \text{ cm}^{-1}$ . Для сравнения с объемных кристаллах CdTe  $\omega_{\text{LO}} = 170 \text{ cm}^{-1}$  при  $T = 17 \text{ K}$  [11]. Частота LO-фонона в пленках с нанокристаллами CdSe  $\omega_{\text{LO}} = 205 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 5), в объемных кристаллах CdSe  $\omega_{\text{LO}} = 212 \text{ cm}^{-1}$  [12]. Таким образом, мы видим заметное уменьшение частот LO-фононов, вызванное их пространственным ограничением. На спектрах КРС в пленках с нанокристаллами ядро/оболочка CdTe/CdSe (рис. 4) видны максимум при частоте  $206 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующий LO-моду CdSe, и ступенька при  $\omega = 168 \text{ cm}^{-1}$ . Это частота продольных колебаний ядра CdTe. Она близка к частоте продольного фонона в объемном CdTe.

Обращает на себя внимание следующий факт: интенсивность КРС на LO-фононах CdTe в коллоидных нанокристаллах CdTe значительно больше, чем в сверхрешетках CdTe/ZnTe с КТ CdTe (ср. рис. 3 и 4). Это можно объяснить большей однородностью распределения КТ

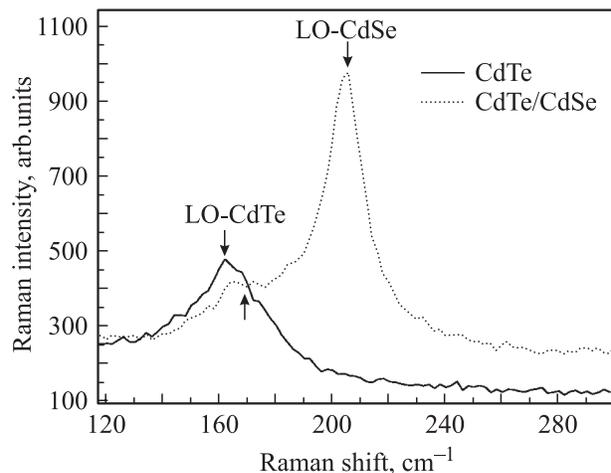


Рис. 4. Спектры коллоидных нанокристаллов CdTe (сплошная кривая) и наночастиц ядро/оболочка CdTe/CdSe (пунктирная кривая) в олеиновой кислоте.

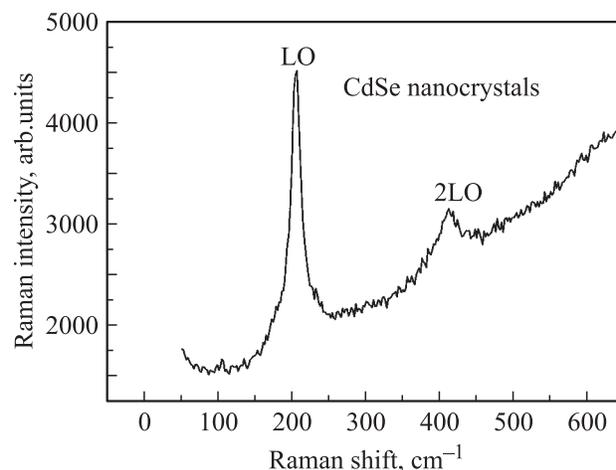
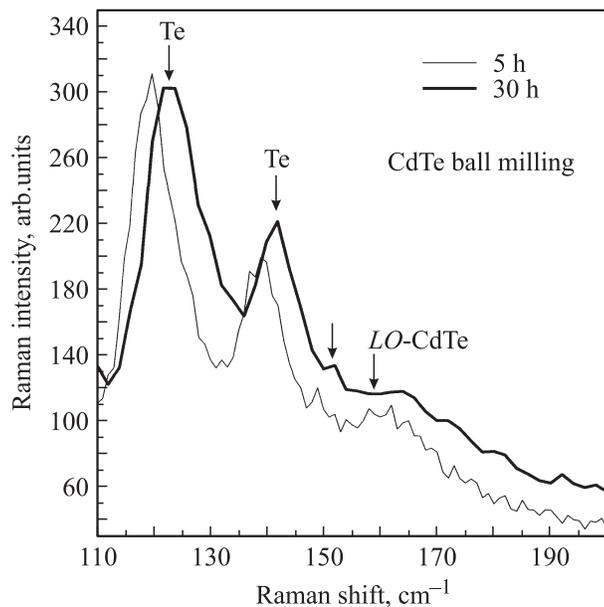


Рис. 5. То же, что на рис. 4, для нанокристаллов CdSe.

по размерам в этих структурах, а также пассивацией поверхности коллоидных нанокристаллов органической пленкой.

### 4. КРС в образцах CdTe, ZnTe, полученных методом размалывания

Мы также исследовали КРС в образцах CdTe, ZnTe, полученных длительным размалыванием в мельнице и прессовкой. Ранее [13] аналогичные образцы (но на основе CdSe) были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и катодолуминесценции. Микроскопия показала присутствие в образце нанокристаллов широкого диапазона размеров — от 10 нм и менее. В спектрах катодолуминесценции был обнаружен существенный сдвиг (порядка 0.7 eV) линии излучения в сторону высоких энергий. Это свидетельствовало о пространственном ограниче-



**Рис. 6.** Спектры КРС образцов CdTe, полученных размалыванием (ball milling) в течение 5 (тонкая линия) либо 30 h (жирная линия) и последующей прессовкой. Обозначены полосы теллура (Te) и локализованные LO-фононы.

нии состояний электронов в нанокристаллах. Нам было интересно выяснить, проявляется ли в подобных структурах ограничение для фононов. Для этого мы прежде всего измерили плотность молотых и прессованных образцов  $\rho_{bm}$  и сравнили ее с соответствующей плотностью объемных кристаллов  $\rho_v$ . Оказалось, что для CdTe и ZnTe их отношение имеет величину  $\rho_{bm}/\rho_v = 0.8, 0.61$  соответственно. Время размалывания для каждого образца было 30 h. Отсюда следует, что нанокристаллы разделяются воздушными прослойками или прослойками какого-то иного материала, препятствующими распространению фононов в образце. Спектры КРС также свидетельствуют о локализации фононов. На рис. 6 изображены спектры КРС образцов CdTe, полученных размалыванием в течение 5 и 30 h. При  $\omega = 162 \text{ cm}^{-1}$  видна широкая полоса локализованных LO-фононов. Напомним, что частота LO-фонона в объемном CdTe равна  $170 \text{ cm}^{-1}$ . При  $\omega \sim 150 \text{ cm}^{-1}$  присутствует слабая полоса, обязанная, по-видимому, активированной в КРС фрелиховской моде. При  $120$  и  $140 \text{ cm}^{-1}$  присутствуют интенсивные полосы теллура.

Таким образом, в спектрах КРС всех исследованных образцов наблюдались полосы LO-фононов, сдвинутые в низкочастотную сторону в сравнении с положениями таких полос в объемных образцах, что свидетельствует о локализации фононов либо в КТ, либо в барьерных слоях (ZnTe). Интенсивность полос LO-фононов CdTe мала в структурах CdTe/ZnTe и в образцах, которые приготовлены размалыванием. В структурах с коллоидными КТ она значительна, что, вероятно, связано с более однородным распределением КТ по размерам в

этих структурах, а также пассивацией поверхности КТ. Во всех образцах, кроме образцов с коллоидными КТ и одного образца с КТ CdTe/ZnTe, наблюдались интенсивные полосы теллура, свидетельствующие о том, что использованная технология их приготовления приводит к образованию включений теллура.

Применение метода КРС позволяет получить информацию о фоновом спектре структур с КТ, локализованных в интерфейсных фононах. Анализ особенностей спектров дает сведения о структуре КТ, их распределении по размерам и позволяет установить связь этих параметров с технологией изготовления.

## Список литературы

- [1] Р.Б. Васильев, В.С. Виноградов, С.Г. Дорофеев, С.П. Козырев, И.В. Кучеренко, Н.Н. Новикова. ФТТ **49**, 523 (2007).
- [2] И.В. Кучеренко, В.С. Виноградов, Г. Карчевский, Н.Н. Новикова, М. Чистелли Гауди, М. Пиччинини. ФТТ **49**, 1488 (2007).
- [3] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. Solid State Commun. **58**, 739 (1986).
- [4] A.K. Sood, J. Menendez, M. Cardona, K. Ploog. Phys. Rev. Lett. **54**, 2111 (1985).
- [5] A.K. Sood, J. Menendez, M. Cardona, K. Ploog. Phys. Rev. Lett. **54**, 2115 (1985).
- [6] E. Molinari, A. Fasolino, K. Kunc. Phys. Rev. Lett. **56**, 1751 (1986).
- [7] B. Jusserand, D. Paquet. Phys. Rev. Lett. **56**, 1752 (1986).
- [8] A.K. Sood, J. Menendez, M. Cardona, K. Ploog. Phys. Rev. Lett. **56**, 1753 (1986).
- [9] N. Vagelatos, D. Wehe, J.S. King. J. Chem. Phys. **60**, 3613 (1974).
- [10] В.С. Виноградов, Л.К. Водопьянов, Г. Карчевский, Н.Н. Мельник. ФТТ **48**, 902 (2006).
- [11] S.S. Islam, Shyama Rath, K.P. Jain, S.C. Abbi, C. Julien, M. Balkanski. Phys. Rev. B **46**, 4982 (1992).
- [12] Landolt-Bornstein / Eds O. Madelung, M. Schultz, H. Weiss. Springer-Verlag, Berlin (1982). V. 17.
- [13] A. Urbieto, P. Fernandez, J. Picueras. J. Appl. Phys. **96**, 2210 (2004).