

Спектры комбинационного рассеяния света и горячей люминесценции квантовых проволок $Zn_{1-x}Mn_xTe$

© В.С. Виноградов¹, Т.Н. Заварицкая¹, G. Karczewski², И.В. Кучеренко¹, Н.Н. Мельник¹, W. Zaleszczyk²

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

² Институт физики Польской академии наук, Варшава, Польша

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

(Поступила в Редакцию 9 декабря 2009 г.)

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света и люминесценции квантовых проволок (КП) $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \leq 0.6$). КП выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке (100) GaAs с использованием Au в качестве катализатора. Спектр оптических фононов в КП ZnMnTe изменяется с изменением x в соответствии с промежуточным (между одно- и двухмодовым) типом перестройки. Произведен анализ спектра оптических фононов с использованием микроскопической теории. Результаты эксперимента и теории удастся согласовать, если произвести деформацию ранее рассчитанной плотности фононных состояний ZnTe. Обнаружено влияние эффектов пространственного ограничения на электронные состояния в КП $Zn_{1-x}Mn_xTe$.

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

1. Введение

Одномерные полупроводниковые наноструктуры являются многообещающим объектом для применения в нано- и оптоэлектронных приборах. Среди них квантовые проволоки (КП) на основе полупроводников II–VI, таких как ZnO, ZnS, ZnSe и ZnTe, легированные переходными металлами, привлекают большое внимание из-за значительного влияния магнитного поля на их свойства. В частности, КП ZnTe, содержащие Mn, могут играть важную роль в „спин-управляемых“ наноприборах благодаря тому, что атомы Mn в достаточном количестве растворяются в материале ZnTe. Оптические исследования, особенно комбинационное рассеяние света (КРС), дают информацию о структурном совершенстве выращенных КП, эффектах ограничения (confinement), внутренних упругих напряжениях, степени однородности по составу и других свойствах наноструктур.

Целью настоящей работы является изучение эффектов ограничения, а также спектров оптических фононов в КП $Zn_{1-x}Mn_xTe$ в зависимости от состава (x) с использованием методов люминесценции и КРС.

С точки зрения особенностей фононного спектра среди полупроводниковых сплавов II–VI нужно особенно выделить сплавы, в которых замещающим элементом является Mn. Известно, что тип перестройки колебательных спектров в сплавах в значительной степени определяется разницей между массами основных и замещающих атомов.

Так, благодаря значительной разнице масс атомов Cd и Mn оптические фононы сплавов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ имеют двухмодовый тип перестройки [1]. Колебательные спектры сплавов ZnMnTe качественно отличаются от CdMnTe, так как массы атомов Zn и Mn близки по величине. Эти сплавы относятся к „промежуточному“

типу перестройки спектра оптических фононов [1]. Имеется ограниченное число работ, посвященных исследованию КРС в КП ZnMnTe [2,3]. Особо отметим работу [3], в которой были получены КП ZnMnTe хорошего кристаллического качества при достаточно больших $x \approx 0.4$. Нам представлялось, что следует расширить эти исследования на область $x \leq 0.6$, используя имеющиеся в нашем распоряжении семь энергий возбуждения Ag^+ лазера в интервале 1.9–2.6 eV.

2. Технология изготовления структур

КП $Zn_{1-x}Mn_xTe$ были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке (100) GaAs. Процесс роста основан на использовании катализатора — Au. Толщина осажденного на подложку слоя Au составляла 3–20 Å. Было обнаружено, что оптимальная температура роста находится в пределах 420–500°C. Средний диаметр КП составлял 30 nm, а их длина — 1–2 μm. КП ориентированы вдоль оси подложки $\langle 111 \rangle$. Структурные характеристики КП исследовались методом рентгеновской дифракции, а также с помощью атомного силового микроскопа и просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения. Технология роста и результаты структурных исследований приведены в [3].

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1. Краевая люминесценция в квантовых проволоках ZnTe и ZnMnTe. В работе исследуются КРС в КП ZnTe и $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0.17, 0.24, 0.49, 0.60$) при возбуждении линиями Ag^+ -лазера 6471, 5309,

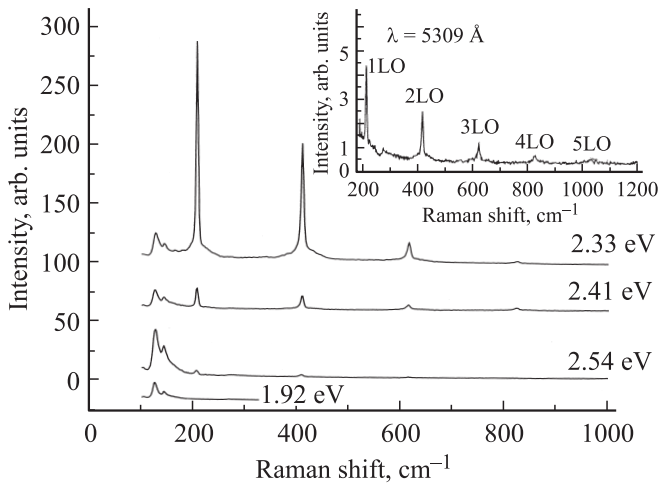


Рис. 1. Спектры КРС КП ZnTe при энергиях возбуждения 1.92, 2.33, 2.41 и 2.54 eV. На вставке — спектр резонансного КРС при энергии возбуждения 2.33 eV.

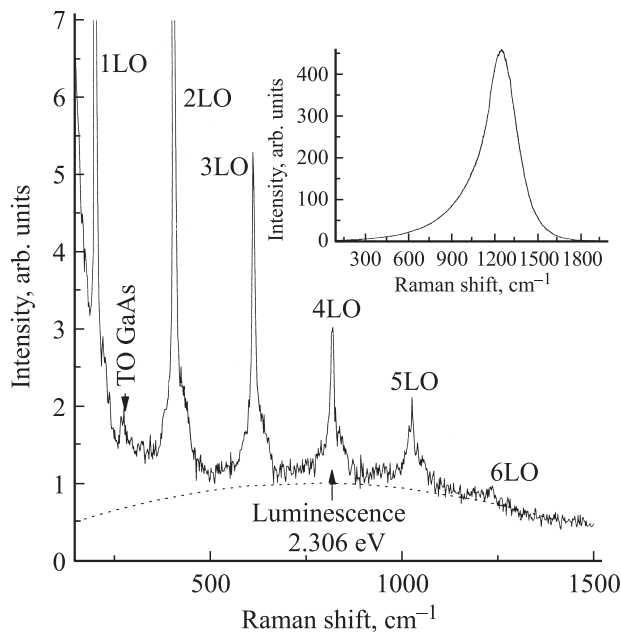


Рис. 2. Спектр КРС КП ZnTe при энергии возбуждения 2.41 eV. На вставке — спектр горячей люминесценции объемного ZnTe с максимумом $E = 2.25$ eV.

5208, 5145, 5017, 4880, 4727 Å при комнатной температуре. КРС регистрировалось спектрометром $U = 1000$, соединенным с микроскопом, в геометрии обратного рассеяния с разрешением 1.5 cm^{-1} .

В спектрах КРС КП ZnTe мы наблюдали до шести гармоник продольного оптического фонона (LO). На рис. 1 показаны спектры КРС при энергиях возбуждения 1.92, 2.33, 2.41 и 2.54 eV. Видно, что линии LO-фонона усиливаются при возбуждении энергией фотонов 2.33 eV, близкой к энергии запрещенной зоны. На вставке к рис. 1 представлен спектр резонансного КРС при возбуждении Ar⁺-лазером с длиной волны $\lambda = 5309$ Å

(2.33 eV) в другом масштабе. Как и в объемных кристаллах ZnTe, частота LO-фонона равна 206 cm^{-1} при комнатной температуре. Мы также наблюдали горячую люминесценцию в КП ZnTe при энергии возбуждения $E = 2.41$ eV (рис. 2). В этих условиях спектр люминесценции определяется каскадным процессом, в котором электрон, взаимодействуя с продольным оптическим фононом, совершает переходы между реальными зонными состояниями с некоторой вероятностью излучательной рекомбинации. Аналогичные явления мы наблюдали в КП ZnSe [4]. Из рис. 2 видно, что линии фононных повторений налагаются на широкую полосу люминесценции, имеющую максимум при $E \approx 2.3$ eV. Низкочастотный участок спектра поднят и не ложится на параболу из-за интенсивного рассеяния на включениях Te на частоте 140 cm^{-1} . Спектр горячей люминесценции в объемном ZnTe показан на вставке к рис. 2. Здесь максимум интенсивной полосы люминесценции соответствует $E = 2.25$ eV. Таким образом, сдвиг краевой люминесценции в КП составляет 50 meV. В КП $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.49$) линии LO-фононов (основной продольной моды LO_1 и продольной компоненты примесной моды LO_2 , обозначения [1]) усиливаются при энергии возбуждения 2.41 eV (рис. 3). Люминесценция в этих нитях наблюдается при энергии возбуждения 2.54 eV. Как видно из рис. 4, максимум полосы люминесценции в этом образце соответствует $E = 2.48$ eV. Таким образом, голубой сдвиг максимума люминесценции в КП с $x = 0.49$ по сравнению с КП ZnTe равен 180 meV. В сплавах $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ изменение ширины запрещенной зоны $\Delta E_g = 220$ meV при $x = 0.49$ [5]. Сравнивая ΔE_g в сплавах и КП, нужно учесть уменьшение энергии квантовых состояний электронов и дырок в КП с примесями Mn из-за увеличения эффективной массы носителей. Кроме того, концентрация Mn в КП точно не известна. Из наших данных следует, что в данном образце она $\sim 42\%$. Обнаружено, что в условиях резонансного КРС частота моды LO_1 в КП $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.49$ и 0.24)

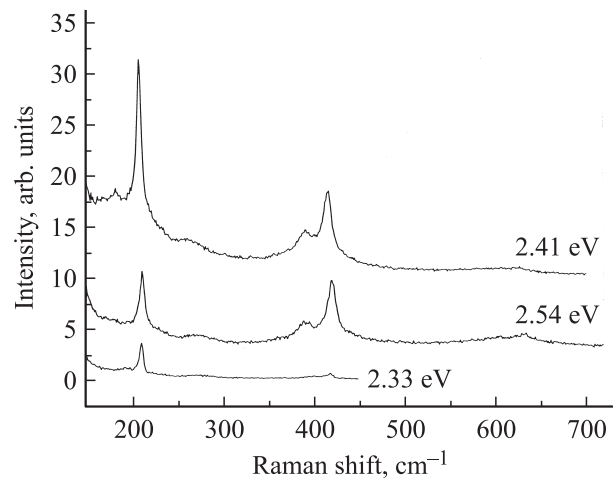


Рис. 3. Спектры КРС КП $\text{Zn}_{0.51}\text{Mn}_{0.49}\text{Te}$ при энергиях возбуждения 2.33, 2.41 и 2.54 eV.

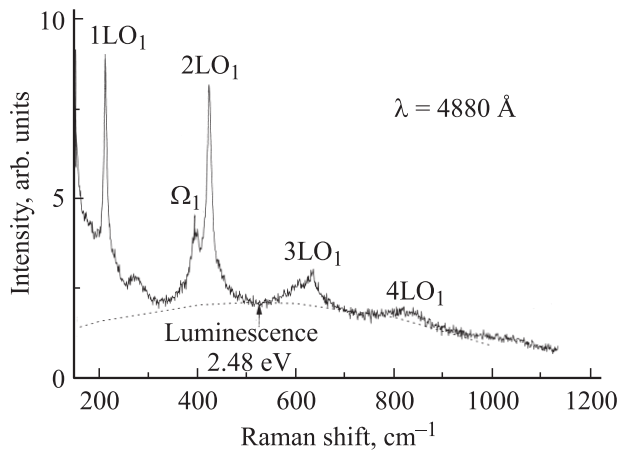


Рис. 4. Спектр КРС КП $\text{Zn}_{0.51}\text{Mn}_{0.49}\text{Te}$ при энергии возбуждения 2.54 eV . $\Omega_1 = \text{LO}_1 + \text{LO}_2$.

зависит от энергии возбуждения: чем больше энергия возбуждения, тем больше частота LO_1 . Разница между частотами $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$. Мы связываем этот эффект с неоднородностью нитей по составу.

Голубой сдвиг люминесценции в КП ZnTe по сравнению с объемным ZnTe возникает в результате конфинмента электронно-дырочной пары и описывается выражением вида $\Delta E = (\hbar^2 k^2)/2\mu$, где μ — приведенная масса электрона и дырки, а волновой вектор k определяется из граничного условия. Для КП цилиндрической формы, окруженной бесконечным барьером, k находится из условия $J_0(k\rho) = 0$, где J_0 — функция Бесселя нулевого порядка, ρ — радиус проволоки. Для наименьшего корня функции J_0 произведение $k\rho = 2.405$. Массы электрона, легкой и тяжелой дырки ZnTe соответственно равны $m_c = 0.11m_0$, $m_{lh} = 0.18m_0$, $m_{hh} = 0.4m_0$, где m_0 — масса свободного электрона. Подставив в выражение для ΔE значение приведенной массы для электрона и тяжелой дырки ZnTe $\mu = 0.09m_0$, получим $\Delta E = 32.1(\hbar^2/m_0\rho^2)$. Используя значение голубого сдвига $\Delta E = 50 \text{ meV}$, получим $\rho \approx 70 \text{ \AA}$. Для легкой дырки $\mu = 0.068m_0$ и $\rho \approx 80 \text{ \AA}$. Среднее из этих значений в 2 раза меньше, чем геометрический радиус нити 15 nm [5]. Детальные исследования на ПЭМ показали, что ядро проволок, имеющее диаметр $15\text{--}16 \text{ nm}$, является монокристаллическим, а окружающая оболочка толщиной $5\text{--}6 \text{ nm}$ — аморфной.

3.2. Колебательные моды в квантовых нитях $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Фононный спектр сплава ZnMnTe изучался в работе [1]. При этом использовались объемные образцы. Выращивание таких образцов хорошего кристаллического качества с большими x представляет большую трудность. Однако образцы ZnMnTe с большим x хорошего качества можно получить в виде КП [2].

Известно, что перестройка фононных спектров в сплавах ZnMnTe имеет характер, промежуточный между одно- и двухмодовым [1]. На спектрах КРС КП $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ нам удалось наблюдать помимо основной

моды LO_1 также примесную моду LO_2 (обозначения работы [1]), имеющую меньшую частоту. На рис. 5 представлен спектр КРС для образца с $x = 0.24$. Хорошо определяются линии LO_1 , LO_2 , а также вторая и третья гармоники 2LO_1 и 3LO_1 . Моде LO_1 , которая происходит из LO -моды ZnTe , эволюционирует с ростом x в LO -моду MnTe по типу одномодового поведения. Возникновение мод LO_2 , TO_1 объясняется расщеплением щелевой моды Zn в MnTe на продольную и поперечную компоненты [1]. У низкочастотного края моды 2LO_1 для образца с $x = 0.24$ наблюдается максимум при частоте 397 cm^{-1} (для образцов с $x = 0.49$ и 0.6 максимум располагается соответственно при частотах 393.6 и 390 cm^{-1}). Вероятно, эта мода обусловлена суммарными колебаниями $\text{LO}_1 + \text{LO}_2$. Мы обозначили ее Ω_1 (рис. 4 и 5). У низкочастотного края полосы 3LO_1 виден максимум Ω_2 . Его частота соответствует комбинации частот $2\text{LO}_1 + \text{LO}_2$ (рис. 5).

Зависимость LO_1 и LO_2 мод от состава показана на рис. 6. Качественно эти результаты согласуются с

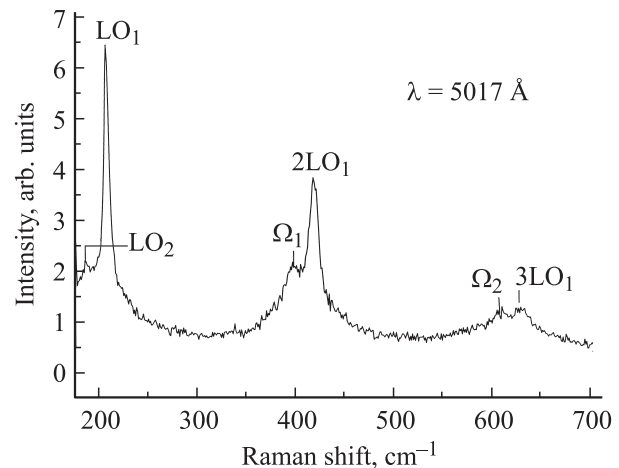


Рис. 5. Спектр КРС КП $\text{Zn}_{0.76}\text{Mn}_{0.24}\text{Te}$ при энергии возбуждения 2.47 eV . $\Omega_1 = \text{LO}_1 + \text{LO}_2$, $\Omega_2 = 2\text{LO}_1 + \text{LO}_2$.

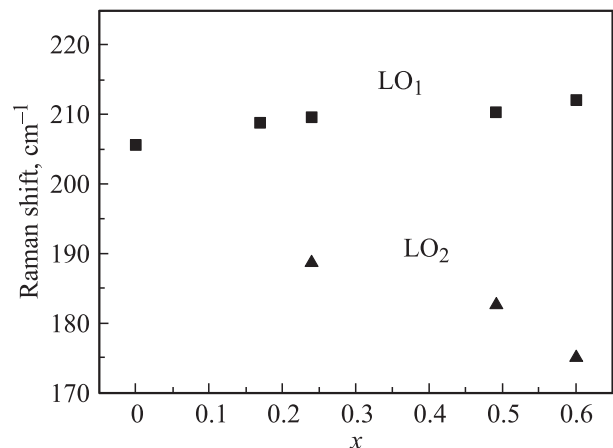


Рис. 6. Частоты оптических фононов в КП $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в зависимости от состава.

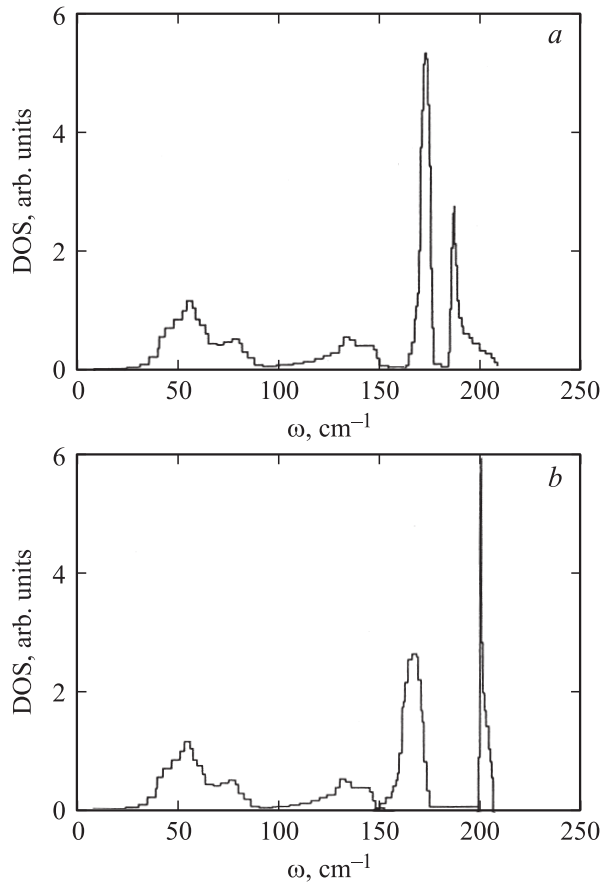


Рис. 7. Плотность фоновых состояний ZnTe, рассчитанная в работе [11] (a), и полученная из нее плотность состояний в результате деформации (b).

зависимостями от x оптических фононов в объемных сплавах ZnMnTe [1].

Зависимость фононного спектра $Zn_{1-x}Mn_xTe$ от состава x интерпретировалась в работе [1] с использованием феноменологической теории MREI [6]. Дополнительная информация о поведении фононных кривых и плотности фоновых состояний (ПС) может быть также получена с помощью микроскопической теории [7,8]. Эта теория с успехом использовалась для объяснения особенностей ИК-спектров твердых растворов II–VI [9,10], которые связывались с локальными или резонансными модами в щелях ПС между TO- и LO-модами. В фононном спектре $Zn_{1-x}Mn_xTe$ также имеется такая щель [11], однако возмущение, возникающее при замещении атома Zn атомом Mn, мало по сравнению с возмущением для других твердых растворов. Так, для $Zn_{1-x}Mn_xTe$ параметр $\delta = (m_{Mn} - m_{Zn})/m_{Zn} \approx -0.16$, а, например, в случае $Zn_{1-x}Cd_xSe$ $\delta = 0.72$. Чтобы найти зависимости частот оптически активных длинноволновых фононов от x , рассчитывались функции $Im(\epsilon(\omega))$, $Im(-\epsilon(\omega)^{-1})$, $R(\omega)$, где $\epsilon(\omega)$ — комплексная диэлектрическая функция, $R(\omega)$ — коэффициент отражения, ω — частота излучения. Расчет этих функций производился способом, аналогичным тому, который применялся в работе [9].

Для расчета нужно знание парциальной плотности фоновых состояний (ППС) ZnTe для замещаемого атома, т. е. атома Zn. В литературе этой функции мы не обнаружили, а обычная плотность фоновых состояний ZnTe приведена в [11]. Связать ППС с обычной ПС можно в двух предельных случаях. В случае равенства масс атомов, составляющих ячейку, ППС для каждого атома равна обычной ПС. В том случае, когда масса первого атома много меньше второго, его ППС равна удвоенной ПС. Мы рассчитали оптические функции в этих двух случаях. Они имели сложный, изрезанный вид и не соответствовали нашим данным и данным работ [1,12]. Был произведен анализ влияния на результаты расчетов изменения силовой константы K . Из данных работы [1] можно получить оценку $\Delta K/K \approx -0.07$. Изменение K такой величины и такого знака только ослабит возмущение от изменения массы, и его учет не может улучшить результат расчета. Изложенное побуждает сделать вывод, что для улучшения соответствия результатов теории и эксперимента необходимо изменение самой ПС. Чтобы рассчитанные примесные TO₁- и LO₂-моды (обозначения [1]) при $x \rightarrow 0$ располагались вблизи основной LO₁-моды, мы произвели сжатие зоны LO-колебаний вдоль оси частот. Для ослабления особенности в рассчитанных функциях $Im(\epsilon(\omega))$, $R(\omega)$ в районе частоты 172 cm^{-1} (рис. 7, b), отсутствующей в экспериментальной кривой $R(\omega)$ [12], мы произвели растяжение зоны TO-мод за счет уменьшения щели между акустическими и TO-колебаниями. При этих деформациях интегралы по частоте в области TO- и LO-зон, а также положения оптических активных TO- и LO-частот сохранялись.

На рис. 7, a, b изображены исходная ПС [11] и полученная из нее плотность состояний в результате деформации. На рис. 8 приведены функции $\alpha(\omega) = \epsilon_0^{-1}Im(\epsilon(\omega))$ и $\beta(\omega) = \epsilon_0 Im(-\epsilon(\omega)^{-1})$ для

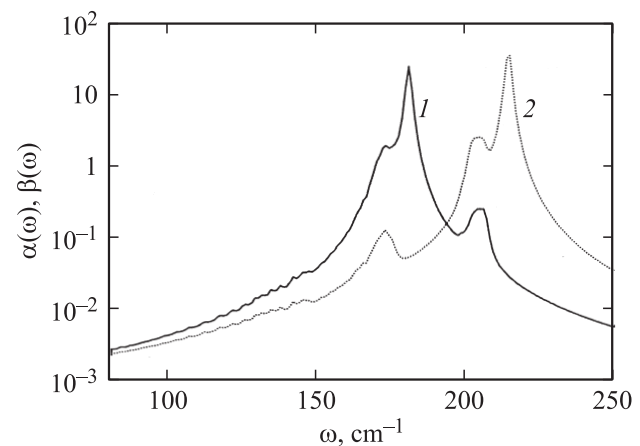


Рис. 8. Функции $\alpha(\omega) = \epsilon_0^{-1}Im(\epsilon(\omega))$ (1) и $\beta(\omega) = \epsilon_0 \times Im(-\epsilon(\omega)^{-1})$ (2) твердого раствора $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0.3$), рассчитанные с использованием деформированной плотности состояний. $\epsilon(\omega)$ — комплексная диэлектрическая функция твердого раствора, ϵ_0 — статическая диэлектрическая константа ZnTe.

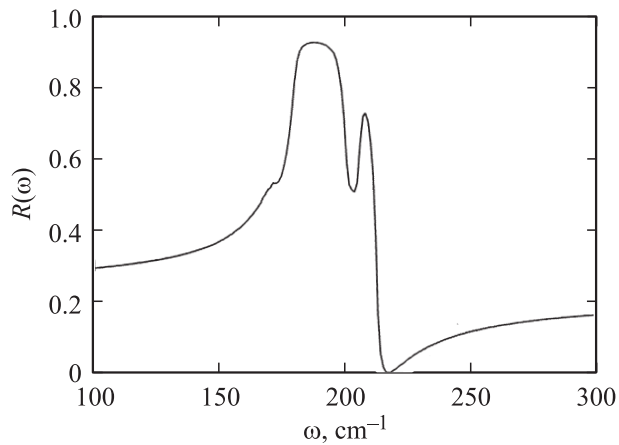


Рис. 9. Коэффициент отражения $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0.3$), рассчитанный с использованием деформированной плотности состояний.

$x = 0.3$, здесь $\epsilon_0 = 10.1$ — статическая диэлектрическая константа $ZnTe$. На рис. 9 приведена функция $R(\omega)$. Все эти функции рассчитаны с использованием деформированной ПС. Результаты этого расчета гораздо лучше согласуются с нашими экспериментальными данными и данными работ [1,12].

4. Заключение

Таким образом, измерены частоты оптических фононов в КП $Zn_{1-x}Mn_xTe$ в широкой области составов $x \leq 0.6$. Показано, что, как и в случае объемных сплавов $Zn_{1-x}Mn_xTe$, в КП наблюдается промежуточный тип перестройки фононных мод. Произведен анализ спектра оптических фононов с использованием микроскопической теории. Результаты эксперимента и теории удается лучше согласовать, если произвести деформацию ранее рассчитанной плотности состояний $ZnTe$ [11]. При этом края зон коротковолновых ЛО- и ТО-фононов следует сдвинуть в противоположных направлениях: первый — в высокочастотную сторону, а второй — в низкочастотную. Эффект ограничения в фононном спектре КП диаметром 30 nm не проявляется. Но он заметен в электронном спектре КП $ZnMnTe$. Голубой сдвиг люминесценции в КП $ZnTe$ составляет 50 meV.

Список литературы

- [1] D.L. Peterson, A. Petrou, W. Giriat, A.K. Ramdas, S. Rodrigues. *Phys. Rev. B* **33**, 1160 (1986).
- [2] A. Presz, W. Pacuski, A. Golnik, P. Kossacki, J.F. Morhange, H. Kirmse, W. Neumann, W. Caliebre. *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 3055 (2008).
- [3] W. Szuszkiewicz, J.F. Morhange, E. Dynowska, E. Janik, W. Zaleszczyk, A. Presz, G. Karczewski, T. Wojtowicz. *J. Phys.: Conf. Ser.* **92**, 012 040 (2007).
- [4] Н.Н. Мельник, В.С. Виноградов, И.В. Кучеренко, Г. Карчевски, О.С. Пляшечник. *ФТТ* **51**, 787 (2009).

- [5] X. Liu, U. Bindly, Y. Sasaki, J.K. Furdyna. *J. Appl. Phys.* **91**, 2859 (2002).
- [6] L. Genzel, T.P. Martin, C.H. Ferry. *Phys. Status Solidi B* **62**, 83 (1974).
- [7] В.С. Виноградов. *ФТТ* **11**, 2062 (1969).
- [8] Л.К. Водопьянов, Е.А. Виноградов, В.С. Виноградов. *ФТТ* **16**, 849 (1974).
- [9] L.K. Vodopyanov, E.A. Vinogradov, V.S. Vinogradov, I.V. Kucherenko, B.N. Mavrin, N.N. Novikova, P.V. Shapkin. *Phys. Status Solidi C* **1**, 3162 (2004).
- [10] Е.А. Виноградов, Б.Н. Маврин, Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев. *УФН* **179**, 313 (2009).
- [11] N. Vegelatos, D. Wehe, J.S. King. *J. Chem. Phys.* **60**, 3613 (1974).
- [12] A. Olszewski, W. Wojdowski, W. Nazarewicz. *Phys. Status Solidi B* **104**, K 155 (1981).