

Фотолюминесценция и экситонные резонансы по рассеянному свету в многофононных спектрах резонансного рассеяния в сверхрешетках CdTe/ZnTe с узкими квантовыми ямами

© Т.Н. Заварицкая¹, И.В. Кучеренко¹, Н.Н. Мельник¹, G. Karczewski², М.Л. Скориков¹

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

² Институт физики Польской академии наук, Варшава, Польша

E-mail: kucheren@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 6 февраля 2013 г.
В окончательной редакции 8 апреля 2013 г.)

Измерены спектры фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света в гетероструктурах и сверхрешетках CdTe/ZnTe с узкими квантовыми ямами (4.8–9.2 Å) в интервале температур 5–300 К. Исследованы температурные зависимости интенсивности люминесценции экситонов в изолированных квантовых ямах и определены энергии термической активации, которые связаны с эффективными барьерами для электронов и дырок. В гетероструктурах CdTe/ZnTe определены энергии связи экситона с тяжелой дыркой в зависимости от ширины квантовой ямы.

Исследованы многофононные спектры комбинационного рассеяния света, отличительными особенностями которых являются слабая интенсивность n LO фононных линий ZnTe ($n < 8$), отсутствие зависимости их интенсивности от номера n ($n > 2$) и многократное участие в рассеянии акустических LA-фононов с большим волновым вектором. Результаты объясняются на основе представлений о релаксации горячих экситонов по экситонной зоне.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 10-02-00809а) и программы Президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред. 10.4“.

1. Введение

Оптическое возбуждение полупроводниковых материалов выше ширины запрещенной зоны приводит к созданию свободных электронов и дырок или коррелированных электронно-дырочных пар, а именно горячих экситонов. Создание экситонов с большим волновым вектором \mathbf{K} происходит в результате непрямого перехода при взаимодействии с продольными оптическими фононами (LO). Релаксация фотовозбужденных пар может происходить по зоне непрерывных состояний с испусканием n LO фононов вплоть до последнего шага, когда пары объединяются в экситоны в состоянии с $K \approx 0$. Процесс заканчивается не прямой рекомбинацией экситона, включающей эмиссию LO-фонона и квант света $\hbar\omega_{ex}$. Но есть и другая возможность: экситоны с большим волновым вектором \mathbf{K} могут релаксировать по экситонному континууму в пределах $1s$ -экситонной зоны с последовательным испусканием одного LO-фонона на каждом шаге каскадного процесса. Процесс также заканчивается рекомбинацией экситона при $K \approx 0$ [1,2,3]. Выбор пути определяется силой кулоновского взаимодействия электронов и дырок и константой электрон-фононного взаимодействия в полупроводниковой структуре. Принято считать, что в структурах с квантовыми ямами на основе полупроводников III–V релаксируют свободные электроны и дырки. Однако в наноструктурах на основе полярных полупроводников, в которых энер-

гия связи экситона незначительно отличается от энергии продольного оптического фонона, существенный вклад в релаксацию возбужденных электронно-дырочных пар вносят горячие экситоны [4]. К таким полупроводникам относятся и материалы II–VI. Двумерный экситон имеет большую энергию связи и большую силу осциллятора по сравнению с трехмерным в объемных полупроводниках [5]. Процесс релаксации по энергии двумерного экситона может отличаться от трехмерного, однако до сих пор этот вопрос мало изучен.

В данной работе исследуется экситонная фотолюминесценция из узких квантовых ям CdTe и экситонные резонансы в барьере ZnTe в спектрах комбинационного рассеяния света. Исследуются две серии образцов: 10-периодные гетероструктуры CdTe/ZnTe с изолированными квантовыми ямами CdTe и сверхрешетка (СР) CdTe/ZnTe с туннельно связанными квантовыми ямами.

2. Образцы и методика эксперимента

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) структур CdTe/ZnTe при возбуждении Ar^+ -лазером с длинами волн 514.5, 496.5 и 488 nm регистрировались спектрометром U-1000, соединенным с микроскопом, в геометрии обратного рассеяния с разрешением 1.5 cm^{-1} . Измерения проводились в интервале температур 80–300 К. Мощность лазерного излучения

составляла 10 mW при размере пятна на образце около 30 μm .

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались спектрографом SpectraPro2500i, оснащенный охлаждаемым многоканальным ПЗС-приемником Spec-10; спектральное разрешение составляло 0.05 meV. ФЛ возбуждалась аргоновым лазером с длиной волны излучения 514.5 либо 488 nm. Мощность лазерного излучения составляла 1.6 mW при размере пятна около 200 μm . Измерения проводились в интервале температур 5–120 K.

Были исследованы семь 10-периодных гетероструктур CdTe/ZnTe с шириной квантовых ям CdTe 1.5–6 монослоев (ml), разделенных барьером ZnTe шириной 100 ml (1 ml CdTe = 3.24 Å, а 1 ml ZnTe = 3.05 Å). В сверхрешетке CdTe/ZnTe ширина квантовой ямы составляла 3 ml, барьера — 32 ml, число периодов равно 20. Структуры CdTe/ZnTe были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке GaAs, на которую был нанесен, в СР с изолированными КЯ, буферный слой ZnTe, а в СР с туннельно связанными КЯ-слоем CdTe толщиной примерно 3 μm .

Известно, что в таких структурах из-за разницы в постоянных решетки возникают латеральные напряжения: деформации сжатия (в слоях CdTe) и растяжения (в слоях ZnTe) [6,7]. Величина этих деформаций зависит от толщины слоев. Расчеты двухосных деформаций в плоскости слоев были проведены по формулам, приведенным в работе [8]. Так, в слоях CdTe толщиной 1.5–6 ml в результате деформации происходит расщепление валентной зоны: зона тяжелых дырок сдвигается вверх по шкале энергий на величину ≈ 200 meV, а легких дырок вниз на 50 meV. Барьерные слои ZnTe можно считать недеформированными. Таким образом, квантовые ямы для электронов и тяжелых дырок локализованы в слое CdTe. Эти данные будут учтены при расчете уровней размерного квантования. Расчет квантовых уровней проводился для модели Кронига–Пенни со следующими параметрами: величина энергетического барьера для электронов — 0.7 eV, для тяжелых дырок — 0.2 eV, эффективные массы электронов равны $0.11m_0$ (ZnTe) и $0.099m_0$ (CdTe) (где m_0 — масса свободного электрона). Масса тяжелой дырки CdTe принималась равной $0.51m_0$, а эффективные массы тяжелой и легкой дырок ZnTe — $0.68m_0$ и $0.18m_0$ соответственно. Из расчета следует, что в квантовой яме для электронов существует только один уровень с энергией 0.65 eV при ширине ямы 1.5 ml и 0.48 eV при ширине ямы 3 ml. В квантовой яме для тяжелых дырок энергия уровня в яме шириной 3 ml примерно равна 0.14 eV, а в КЯ шириной 1.5 ml ≈ 0.18 eV.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1. Температурная зависимость фотолюминесценции экситонов в структурах CdTe/ZnTe с изолированными квантовыми

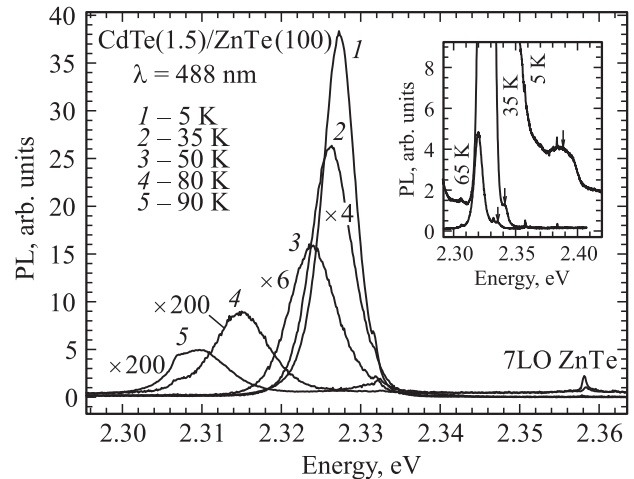


Рис. 1. Спектры ФЛ-структуры CdTe(1.5)/ZnTe(100) при возбуждении Ar⁺-лазером с $\lambda = 488$ nm в интервале температур 5–95 K. На вставке стрелкой показаны полосы краевой люминесценции (EL) при $T = 5, 35$ и 65 K.

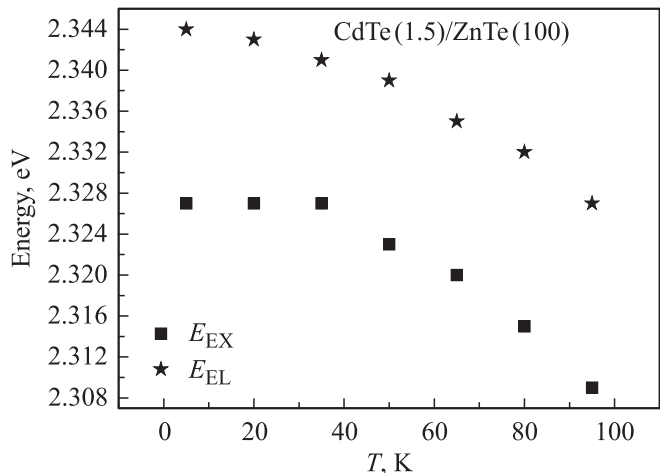


Рис. 2. Температурные зависимости энергий в максимуме экситонной (E_{ex}) и краевой (E_{EL}) люминесценции в КЯ CdTe.

ямами. На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции структуры CdTe(1.5)/ZnTe(100) при температурах 5–95 K и при возбуждении Ar⁺-лазером с $\lambda = 488$ nm. Интенсивные полосы люминесценции мы связываем с рекомбинацией экситона с тяжелой дыркой в квантовых ямах CdTe. Ширина полосы люминесценции при 5 K составляет 5 meV. Эти же спектры при 5, 35 и 65 K в увеличенном масштабе приведены на вставке к рис. 1. В области длин волн 529 nm видны слабые полосы краевой люминесценции, обозначенные стрелочками. На рис. 2 показаны температурные зависимости энергий в максимумах экситонной (E_{ex}) и краевой (E_{EL}) люминесценций в квантовых ямах CdTe. Разность в энергиях при всех температурах составляет 16 meV, что соответствует энергии связи двумерного экситона в этой квантовой яме. В объемном CdTe $E_{\text{Bind}} = 10$ –11 meV.

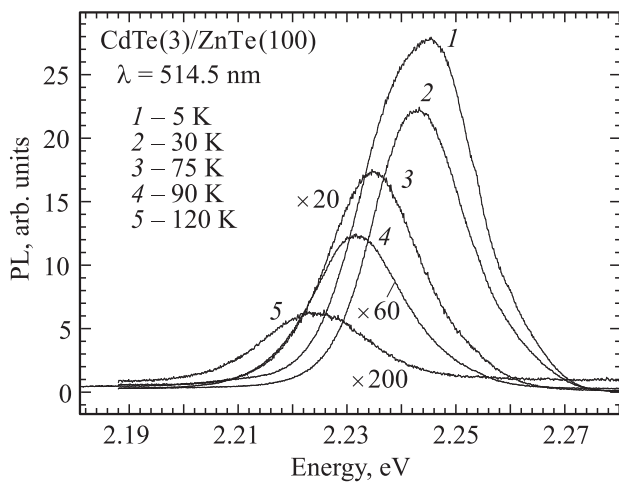


Рис. 3. Спектры ФЛ-структуры CdTe(3)/ZnTe(100) при возбуждении Ar⁺-лазером с $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ в интервале температур 5–120 К.

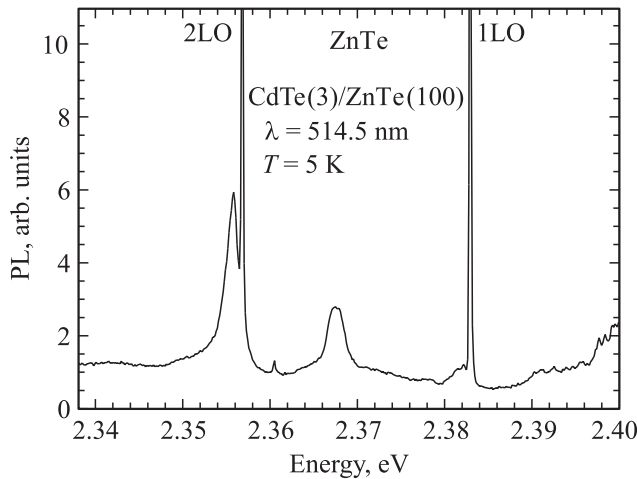


Рис. 4. Спектры ФЛ структуры CdTe(3)/ZnTe(100) при 5 К в барьере ZnTe.

Нужно отметить, что энергия E_{EL} хорошо согласуется с расчетными значениями энергии электронного перехода между уровнями размерного квантования в квантовой яме CdTe (1.5 ml). Это говорит о том, что флуктуации ширины квантовых ям незначительны в этом образце. Узкая линия люминесценции подтверждает данный вывод.

На рис. 3 приведены спектры ФЛ образца CdTe(3)/ZnTe(100) при возбуждении Ar⁺-лазером с $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ в интервале температур 5–120 К. Энергия экситона изменяется в пределах 2.244–2.224 eV в этом температурном интервале. Ширина линии ФЛ при 5 К равна 20 meV, что связано, по-видимому, с флуктуациями ширины КЯ.

На спектре ФЛ этой структуры в области длин волн 515–530 nm при 5 К видны слабые полосы люминесценции экситона (2.356 eV) и краевой люминес-

ценции (2.368 eV) в барьере ZnTe (рис. 4). Фоновые линии 1LO и 2LO резонансно усилены близостью к краевой и экситонной люминесценции ZnTe. Здесь проявляется резонанс по рассеянному свету, когда $E_{las} - n\hbar\omega_{LO} \approx E_{EL}(E_{ex})$. Энергия связи экситона в барьере составляет 12 meV, что близко к энергии связи экситона в объемном ZnTe.

Зависимости интенсивности экситонной люминесценции от обратной температуры, нормированные на интенсивность ФЛ при 5 К, в структурах с шириной КЯ 1.5 ml и 3 ml представлены на рис. 5 и 6. Энергии термической активации ΔE , рассчитанные по формуле $I = I_0 / (1 + C \exp(-\Delta E/kT))$ [9], где C — константа, I_0 — интенсивность ФЛ при 0 К, составляют 39.4 meV в структуре CdTe(1.5)/ZnTe(100) и 58.2 meV в структуре CdTe(3)/ZnTe(100). В первом случае энергия ΔE связана с активацией через эффективный барьер для электронов

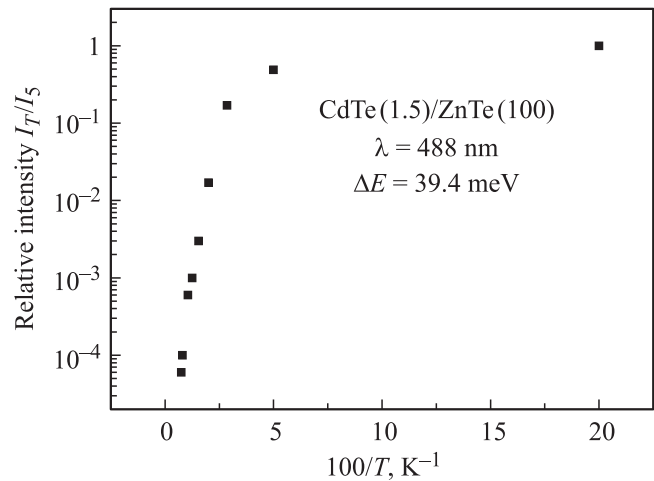


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности экситонной люминесценции в структуре CdTe(1.5)/ZnTe(100) при возбуждении лазером с $\lambda = 488 \text{ nm}$ от обратной температуры.

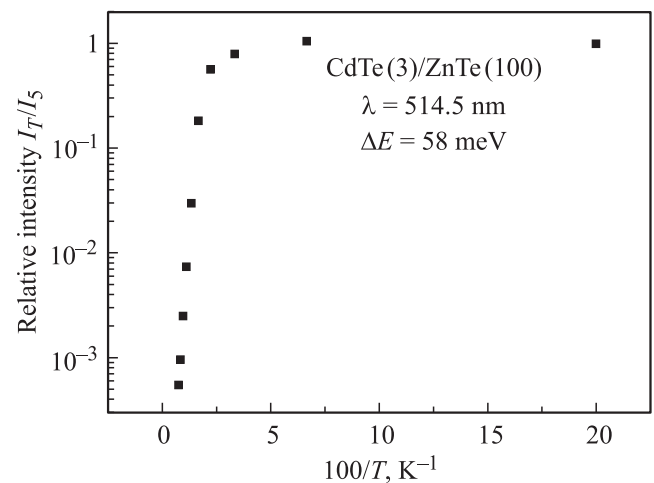


Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности экситонной люминесценции в структуре CdTe(3)/ZnTe(100) при возбуждении лазером с $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ от обратной температуры.

Таблица 1. Энергия экситона (E_{ex}) и энергия связи экситона (E_{bind}) в гетероструктурах CdTe(m)/ZnTe(100) при 78 К (m — число монослоев, W — ширина КЯ).

W_{CdTe}, ml	E_{ex}, eV	E_{bind}, meV
1.5	2.315	16
1.5	2.327	13
1.8	2.304	17.2
2.6	2.286	22.4
3	2.246	
5	2.22	
6	2.218	

(энергетический зазор между электронным уровнем в КЯ и барьером ZnTe), во втором — через барьер для тяжелых дырок. Барьер для электронов в этой квантовой яме равен $\approx 120 meV$. Наилучшее согласие с экспериментом получаем для величины барьера для тяжелых дырок, равной $200 meV$.

В табл. 1 приведены значения энергий экситона и энергии связи экситона в квантовых ямах различной ширины при 78 К. Энергия связи экситона (E_{bind}) возрастает при увеличении ширины КЯ от 14 до $22.4 meV$. Согласно [10] (формула 6) зависимость $E_{bind} = f(W)$, где W — ширина ямы, имеет максимум при некотором значении W_{max} . Наши данные относятся к области $W < W_{max}$.

3.2. Экситонные резонансы по рассеянному свету в спектрах ФЛ и КРС в сверхрешетке CdTe(3)/ZnTe(32). В СР CdTe(3)/ZnTe(32) электронные и дырочные квантовые ямы туннельно связаны. Перекрытие волновых функций приводит к образованию узкой минизоны шириной $\approx 2 meV$. Сопоставление положения линии ФЛ при $T = 300 K$ с расчетными значениями показало, что усредненная ширина КЯ в этой СР примерно на $1.5 ml$ меньше номинального значения.

На рис. 7 приведены спектры комбинационного рассеяния света для температур 300, 265 и 211 К при возбуждении лазером с $\lambda = 514.5 nm$. Эти спектры имеют характер многофононного резонансного рассеяния свободных электронно-дырочных пар с испусканием в процессе релаксации nLO -фононов. Фононные повторения налагаются на широкий спектр фотолюминесценции, связанной с переходами между электронной и дырочной минизонами. Видно, что при $T = 211 K$ интенсивность 5LO и 6LO линий резонансно усилена (резонанс по рассеянному свету), так как между ними расположен максимум люминесценции. Интенсивность линий заметно возрастает при уменьшении температуры. Частота LO фонона равна $204.7 cm^{-1}$ ($25.4 meV$) при $T = 300 K$, как в объемных образцах ZnTe. По нашим данным фононный конфайнмент начинает проявляться при толщине слоя ZnTe $< 2.5 nm$ [11]. Спектры ФЛ в интервале температур 10–100 К при возбуждении Ar^+ лазером с $\lambda = 514.5 nm$ приведены на рис. 8. При

$T = 10 K$ линия 3LO многократно усилена (в 30 раз), поскольку она совпадает с энергией экситона. В этом эксперименте ярко выражен резонанс по рассеянному свету. Усилена и соседняя линия 4LO. С увеличением температуры полоса ФЛ сдвигается в сторону меньших энергий. Так, при 100 К усилена линия 4LO (рис. 8, вставка). Это объясняется уменьшением энергии экситона при повышении температуры.

При $T \leq 100 K$ вблизи резонанса в спектрах ФЛ и КРС проявляются LA и TO фононы, принимающие участие, наряду с LO-фононами, в релаксации экситонов. Такое двухфононное рассеяние характеризуется частотами $(n - 1)LO + LA$ и $(n - 1)LO + TO$. Вероятность рассеяния на LA-фононах значительно меньше, чем на LO, поэтому только в условиях резонанса по рассеян-

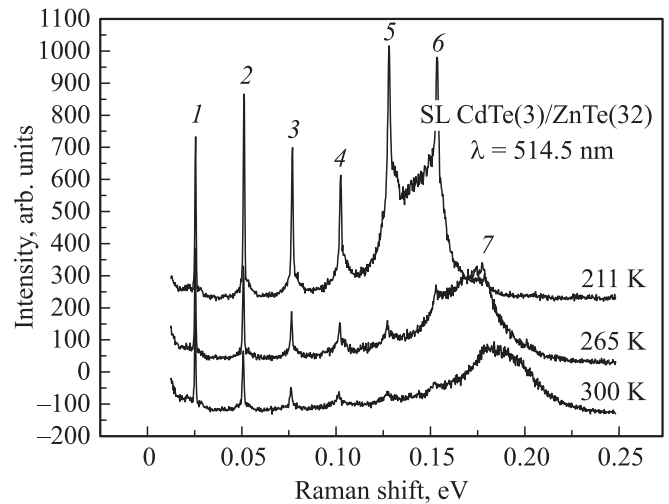


Рис. 7. Спектры КРС сверхрешетки CdTe(3)/ZnTe(32) для температур 300, 265 и 211 К при возбуждении лазером с $\lambda = 514.5 nm$.

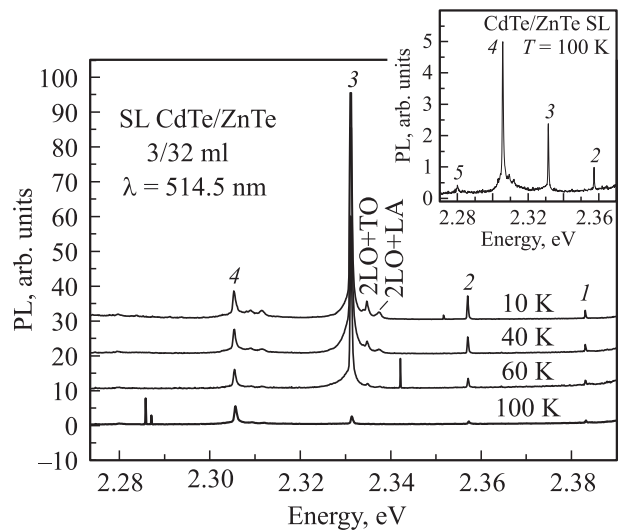


Рис. 8. Спектры ФЛ сверхрешетки CdTe(3)/ZnTe(32) в интервале температур 10–100 К при возбуждении лазером с $\lambda = 514.5 nm$. На вставке показан спектр ФЛ при 100 К.

Таблица 2. Энергии оптических фононов в барьере ZnTe

T, K	LO, meV	TO, meV	LA, meV	TA, meV
10	26	22.2	19.5	2.4
60	25.8	22.6	19.9	2.4
100	26	22.2	19.5	2.4

ному свету можно увидеть LA фононные линии [12,13]. Частота LA-фонона равна 158 cm^{-1} (19.6 meV). Таким образом, в рассеянии горячих экситонов участвуют LA-фононы с волновым вектором, близким к границе зоны Бриллюэна.

Энергия экситона, интегральная интенсивность люминесцентной полосы, частоты фононов (LO, LA, TA, TO) в интервале 78–120 К определялись методом разложения спектра на контуры. Считалось, что отдельные контуры имеют лоренцеву форму. Экспериментальный и расчетный спектры ФЛ при 60 К показаны на рис. 9. Параметры, используемые в расчете, приведены в табл. 2.

Интегральная интенсивность ФЛ экситонов уменьшается в интервале 10–120 К (рис. 10). Точность определения интегральной интенсивности в данном эксперименте не хуже 10%. Энергия термической активации в этой структуре $\approx 32\text{ meV}$, что соответствует эффективной высоте барьера для электронов. Особый интерес вызывает процесс релаксации горячих экситонов в СР с узкими квантовыми ямами. Мы использовали метод КРС при возбуждении лазером с длиной волны 488 нм, что превышает энергию экситона на 220 meV при 78 К. Это оптимальная энергия возбуждения, потому что при большей энергии нарушаются условия резонанса по входящему свету. На рис. 11 показаны спектры КРС структуры с туннельно связанными квантовыми ямами

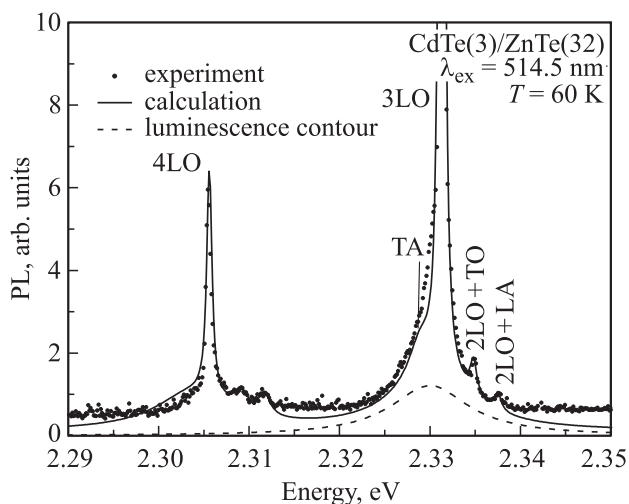


Рис. 9. Экспериментальный и расчетный спектры ФЛ структуры CdTe(3)/ZnTe(32) при возбуждении лазером с $\lambda = 514.5\text{ nm}$ и $T = 60\text{ K}$. Точки — эксперимент, штрих — контур люминесценции, сплошная — суммарная огибающая лоренцевых контуров.

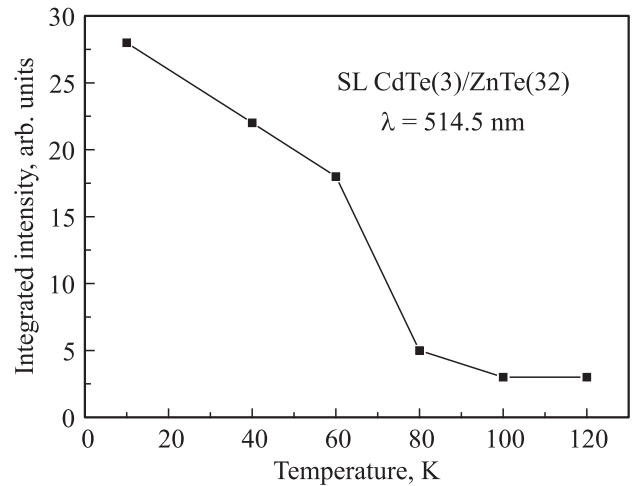


Рис. 10. Температурная зависимость интегральной интенсивности ФЛ-экситонов в структуре CdTe(3)/ZnTe(32) при возбуждении Ar^+ лазером с $\lambda = 514.5\text{ nm}$.

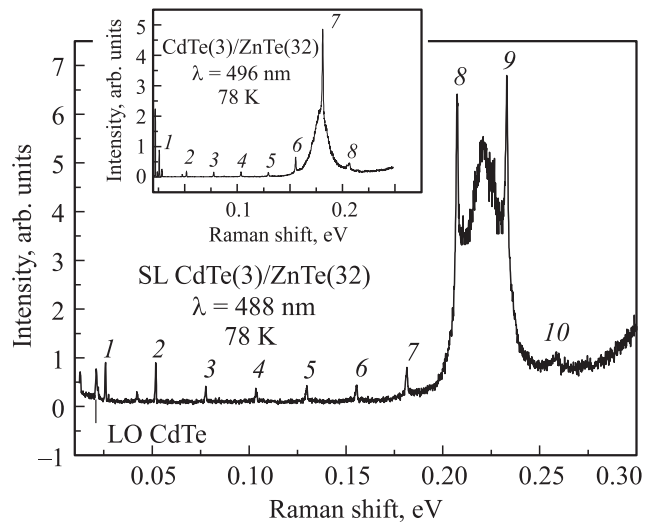


Рис. 11. Спектры КРС в СР CdTe(3)/ZnTe(32) с туннельно связанными квантовыми ямами при возбуждении Ar^+ лазером с $\lambda = 488$ и 496 nm (вставка) при 78 К.

при 78 К. На спектрах видны девять обертонов LO-фононов ZnTe, линии 8 и 9 резонансно усилены. Между ними расположена полоса люминесценции экситона. Обращает на себя внимание необычно слабая интенсивность линий с $n < 8$. Кроме того, интенсивность этих линий при $n > 2$ не зависит от номера. Аналогичные спектры КРС получены и при возбуждении лазером с $\lambda = 496$ и 501.7 nm . На вставке показан спектр при возбуждении лазером с $\lambda = 496\text{ nm}$ (2.5 eV). При этом возбуждении усилена линия 7LO, которая налагается на энергию экситона. Обертоны 2–5 также имеют слабую интенсивность.

Из сравнения рис. 7 и 11 видно, что при высоких температурах, когда релаксируют свободные электронно-дырочные пары, интенсивность линий LO-фоно-

нов уменьшается при увеличении номера n . В спектрах КРС тонких пленок и нанопроволок ZnTe при $T = 300$ К интенсивность LO-линий уменьшалась по закону $I_{nLO} \approx n^{-m}$ ($m = 1-1.8$) [14,15]. Мы объясняем это различие тем, что при низких температурах горячий экситон релаксирует по экситонной зоне, испуская только один LO фонон на каждом шаге. Такой вид спектров наблюдается в структурах с большой скоростью безызлучательной аннигиляции [16]. К таким структурам, очевидно, относятся сверхрешетки CdTe/ZnTe с большим числом дефектов на гетерограницах.

Кинетическая масса экситона $m_{ex} = (m_e + m_{hh})$ значительно больше, чем эффективная масса свободного электрона, поэтому изменение волнового вектора экситона \mathbf{q} в параболической зоне при испускании LO-фонона значительно больше, чем в зоне с малой эффективной массой. Согласно [17] процессы рассеяния, включающие зону с большой эффективной массой, будут значительно слабее, так как эффективность рассеяния света пропорциональна отношению $(m_e/m_{ex})^2$. Это может объяснить слабую интенсивность nLO -линий.

4. Заключение

В сверхрешетках CdTe/ZnTe с изолированными квантовыми ямами были определены энергии связи экситона с тяжелой дыркой при изменении ширины КЯ в интервале 1.5–6 нм. Величина E_{Bind} изменяется от 14.5 до 22.4 meV. Обнаружено, что температурная зависимость ФЛ в этих структурах определяется энергией термической активации через эффективные барьеры для электронов в СР CdTe(1.5)/ZnTe и тяжелых дырок в СР CdTe(3)/ZnTe(100).

В сверхрешетках CdTe/ZnTe с изолированными и туннельно связанными КЯ были исследованы спектры многофононного резонансного рассеяния света при энергии возбуждения, значительно превышающей энергию дна экситонной зоны $1-s$. Обнаружено, что интенсивность nLO -линий ($n < 8$) вдали от резонанса мала и не зависит от номера n . В рассеянии света участвуют LA-фононы с большим волновым вектором. Мы объясняем эти результаты релаксацией горячих экситонов по экситонной зоне.

Авторы выражают благодарность С.А. Савинову за участие в разложении спектра фотолюминесценции на контуры.

Список литературы

- [1] T.C. Damen, Jagdeep Shah, D.Y. Oberli, D.S. Chemla, J.E. Cunningham, J.M. Kuo. Phys. Rev. B **42**, 7434 (1990).
- [2] V.I. Belitsky, A. Cantarero, S.T. Pavlov, M. Cardona, I.G. Lang, A.V. Prokhorov. Phys. Rev. B **52**, 11 920 (1995).
- [3] Питер Ю., Мануэль Кардона. Основы физики полупроводников. Физматлит, М. (2002). 364 с.
- [4] C. Trallero-Giner, F. de Leon-Perez, Meng Lu, Joseph L. Birman. Phys. Rev. B **65**, 115 314 (2002).
- [5] G. Bastard, E.E. Mendez, L.L. Chang, L. Esaki. Phys. Rev. B **26**, 1974 (1982).
- [6] И.В. Кучеренко, В.С. Виноградов, А.С. Трушин, Г. Карчевский. ФТТ **51**, 2246 (2009).
- [7] H. Mathieu, J. Allegre, A. Chatt, P. Lefebvre, J.P. Faurie. Phys. Rev. B **38**, 7740 (1988).
- [8] T. Fromherz, F. Hauenberger, W. Faschinger, H. Helm, P. Juza, H. Sitter, G. Bauer. Phys. Rev. B **47**, 1998 (1993).
- [9] E.W. Williams, H.B. Bebb. In: Semiconductors and Semimetals / Eds R.K. Willardson, A.C. Beer, V. 8. Academic Press, New York (1992), p. 321.
- [10] Henry Mathieu, Pierre Lefebvre, Philippe Christol. J. Appl. Phys. **72** 1, 300 (1992).
- [11] В.С. Виноградов, Г. Карчевский, И.В. Кучеренко, Н.Н. Мельник, П. Фернандес. ФТТ **50**, 159 (2008).
- [12] Yasuo Oka, Manuel Cardona. Solid State Commun. **30**, 447 (1979).
- [13] Q. Zhang, J. Zhang, M.I.B. Utama, M. de la Mata, J. Arbiol, Qihua Xiong. Phys. Rev. B **85**, 085 418 (2012).
- [14] Н.Н. Мельник, Т.Н. Заварицкая, И.В. Кучеренко, Т. Wojtowicz, E. Janik, O.C. Пляшечник. ФТТ **53**, 1635 (2011).
- [15] Z.C. Feng, S. Perkowitz, P. Bečia. Solid State Commun. **78**, 1011 (1991).
- [16] E. Gross, S. Permogorov, Ya. Morozenko, B. Kharlamov. Phys. Status Solidi B **59**, 551 (1973).
- [17] T. Ruf, M. Cardona. Phys. Rev. Lett. **63**, 2288 (1989).