

Проявление резонанса по рассеянному свету в стоксовых и антистоксовых спектрах квантовых проволок ZnTe и ZnMgTe

© Н.Н. Мельник¹, Т.Н. Заварицкая¹, И.В. Кучеренко¹, Е. Janik², Т. Wojtowicz²,
О.С. Пляшечник¹

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

² Институт физики Польской академии наук,
Варшава, Польша

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

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2011 г.)

Измерены спектры резонансного рассеяния света квантовыми проволоками ZnTe при энергиях возбуждения 2.18–2.72 eV. Квантовые проволоки выращены на подложках (100) Si и (100) GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Исследовано влияние резонанса по рассеянному свету с энергией электронных переходов E_0 на интенсивность линий фононных повторений стоксового спектра, а также на отношение интенсивностей линий антистоксового и стоксового спектров. Из спектров краевой люминесценции определена энергия E_0 в квантовых проволоках ZnTe и ZnMgTe.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 10-02-00809а и 10-02-90468-Укр-а), а также Фонда европейского регионального развития (грант инновационной экономики POIG.01.01.02-00-008/08).

1. Введение

Со времени пионерских работ по CdS [1–3] в полупроводниках II–VI наблюдались обертоны продольных оптических фононов mLO с $m > 2$. В пленках CdTe и ZnTe ясно видны обертоны с $m = 6$ [4,5]. Квантовые проволоки (КП) на основе полупроводников II–VI представляют собой хороший объект для изучения резонансного комбинационного рассеяния света (КРС) в силу их совершенной кристаллической структуры. КП ZnTe, излучающие в зеленой области спектра, являются удобным объектом для возбуждения КРС лазером $Ar^+ - Kr^+$. Мы использовали восемь линий лазера $Ar^+ - Kr^+$ с энергиями фотонов в интервале 2.18–2.72 eV. В данном эксперименте мы рассматриваем два условия: отсутствие резонанса

$$E_{in} < E_0 \quad (1)$$

и резонанс по рассеянному свету

$$E_{out} = E_{in} - m\hbar\omega_{LO} \sim E_0, \quad (2)$$

где E_{in} — энергия кванта света, падающего на образец, E_{out} — энергия кванта рассеянного света, E_0 — энергия электронного перехода $\Gamma_6 - \Gamma_8$. Эффективность резонансного КРС была проанализирована в [6,7]. Когда E_{in} превышает E_0 , электрон, взаимодействуя с продольными оптическими фононами, совершает переходы между реальными зонными состояниями с некоторой вероятностью излучательной рекомбинации при каждом шаге. На спектрах резонансного рассеяния это проявляется в виде широкой полосы люминесценции, на фоне которой видны узкие линии mLO . Это явление мы наблюдали ранее в пленках и КП ZnSe [8,9].

В настоящей работе исследуется влияние условий резонанса по рассеянному свету на относительную интенсивность стоксовых (S) линий многофононного рассеяния, а также на отношение интенсивностей антистоксовых линий и стоксовых (aS) при изменении энергии фотона E_{in} . Анализируется зависимость относительной интенсивности линий mLO от порядка m в условиях, далеких от резонанса.

2. Технология изготовления структур и методика измерений

Квантовые проволоки ZnTe были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках (100) GaAs и (100) Si. В качестве катализатора использовалась пленка Au, которая осаждалась на подложку. Толщина осажденного слоя составляла 10 Å. Средний диаметр проволок, выращенных на подложках GaAs и Si, составлял 16 nm [10] и 25 nm соответственно. Длина КП примерно равна 1–2 μm. КП ориентированы вдоль оси подложки $\langle 111 \rangle$. Структурные характеристики КП исследовались методом рентгеновской дифракции, а также с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения. Технология роста и результаты структурных исследований описаны в [11,12].

Спектры КРС образцов с КП ZnTe при возбуждении $Ar^+ - Kr^+$ -лазером, имеющим набор дискретных линий в диапазоне длин волн 5681–4545 Å, регистрировались при комнатной температуре спектрометром U-1000, соединенным с микроскопом, в геометрии обратного рассеяния с разрешением 1.5 cm⁻¹.

Относительная интенсивность линий m LO спектров КРС КП ZnTe

λ , nm	E_{in} , eV	1LO	2LO	3LO	4LO	5LO	6LO	7LO	8LO	E_0 , eV
568.1	2.18	1								
530.9	2.33	1	2.3	0.48	0.042					2.28 ± 0.01
514.5	2.41	1	1.34	0.83	0.65	1.43	0.2			2.28 ± 0.01
501.7	2.47	1	1.1	0.67	0.51	0.41	1.4	1.43	0.17	2.29 ± 0.01
496.5	2.5	1	0.95	0.48	0.33	0.8	1.1			2.28 ± 0.01

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1. Интенсивность линий фононных повторений стоксовых спектров квантовых проволок ZnTe. При энергии возбуждения $E_{in} = 2.18$ eV, что соответствует условию $E_{in} < E_0$, на стоксовом спектре КРС видна одна линия LO-фонона, а на антистоксовом видны интенсивные линии 1LO и 2LO. К анализу этих спектров мы вернемся позже. Когда E_{in} превышает E_0 ($E_{in} = 2.33, 2.41, 2.47, 2.497$ eV), на спектре появляются острые эквидистантные пики m LO (рис. 1 и 2). В дополнение к интенсивным пикам мы видим широкую полосу люминесценции, на которую они налагаются. При изменении энергии возбуждения центр этой полосы остается неизменным, а линии фононных повторений движутся по отношению к центру в соответствии с условиями резонанса (2). Это хорошо видно на сводном графике для шести спектров КРС (рис. 2). Максимум краевой люминесценции для всех спектров соответствует энергии E_0 , равной ~ 2.28 eV. Таким образом, голубой сдвиг по отношению к объемному ZnTe составляет 0.03 eV. Диаметр КП, вычисленный по методу [10], равен 25 nm.

Отношения интегральных интенсивностей линий m LO/1LO для четырех E_{in} представлены в таблице. Видно, как возрастает интенсивность тех линий

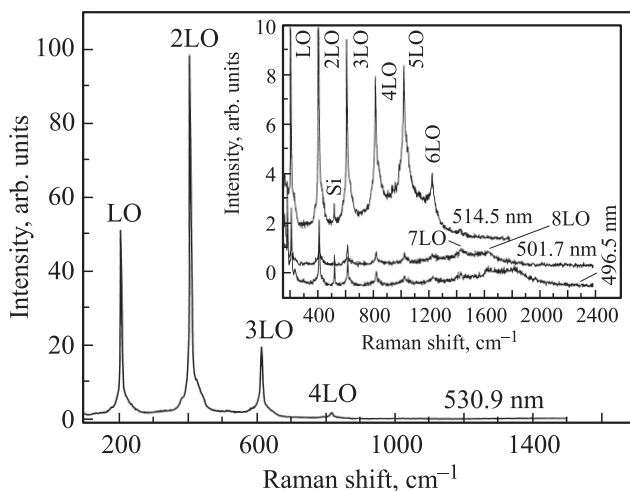


Рис. 1. Спектры КРС квантовых проволок ZnTe для длин волн возбуждающего света 530.9, 514.5, 501.7, 496.5 nm.

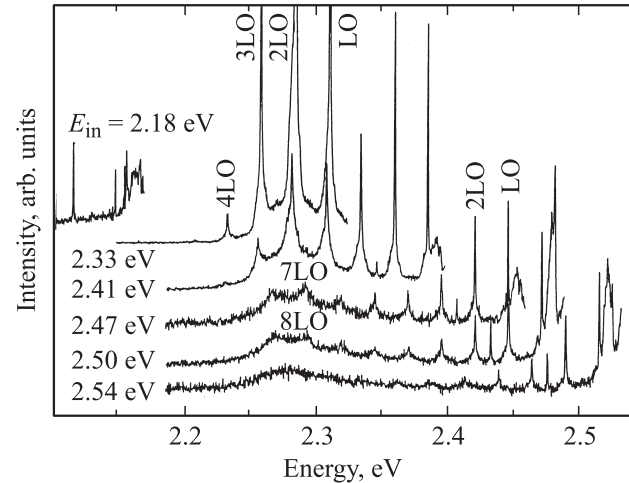


Рис. 2. Интенсивность спектров КРС КП ZnTe в зависимости от энергии рассеянного света при различных энергиях возбуждения.

m LO, для которых выполняется условие резонанса (2): так, при $E_{in} = 2.33$ eV наиболее интенсивной является линия 2LO, при $E_{in} = 2.41$ eV — линия 5LO, при $E_{in} = 2.47$ eV — линия 7LO. Все эти линии расположены вблизи максимума люминесценции при $E_0 = 2.28$ eV (рис. 1 и 2). Нужно отметить, что резонансное усиление линий распространяется за пределы обертонов, удовлетворяющих уравнению (2). Это может быть связано с уширением полосы люминесценции. Полуширина этой полосы, равная 50 meV, в 2 раза превышает энергию фонона. Таким образом, это уширение может влиять на обертоны, соседние с резонансным.

В образце с КП ZnTe, имеющими толщину 16 nm, также наблюдается резонанс по рассеянному свету, соответствующий $m = 4$ при $E_{in} = 2.41$ eV (рис. 2 [10]), однако интенсивность линий m LO монотонно уменьшается с ростом m . Отличие этого образца состоит в том, что в нем очень слабая краевая люминесценция. Возможно, в КП с меньшим диаметром (16 nm) возникает дополнительный канал безызлучательной рекомбинации на поверхностных состояниях. Существует конкуренция между резонансным процессом и монотонным спадом интенсивности линий m LO с увеличением номера m . Согласно [5], интенсивность линий m LO пропорциональна произведению резонансного члена при $m\hbar\omega_{LO}$ и члена,

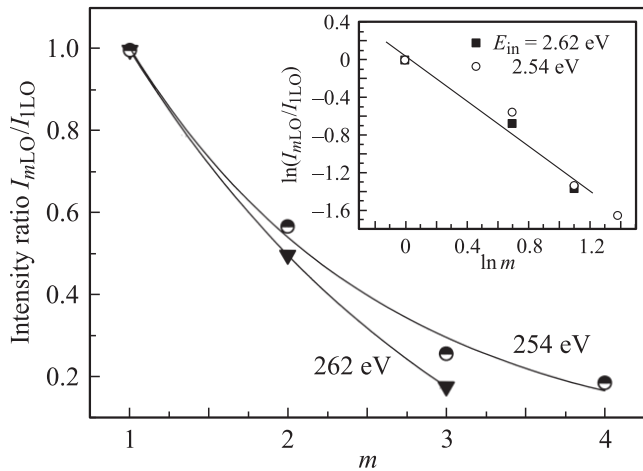


Рис. 3. Зависимости отношения интегральных интенсивностей I_{mLO}/I_{1LO} от порядкового номера фононов m для спектров КП ZnTe при $E_{in} = 2.54$ и 2.62 eV. На вставке показаны те же зависимости в двойном логарифмическом масштабе.

который уменьшается как m^{-n} ,

$$I_{mLO} \sim |(E_0 + m\hbar\omega_{LO} - E_{in})^{-2}|m^{-n}. \quad (3)$$

Чтобы исключить влияние резонансных процессов, мы проанализировали спад интенсивности линий mLO , далеких от резонансной энергии $E_0 = 2.28$ eV. Это спектры КРС квантовых проволок ZnTe при возбуждении энергиями фотонов 2.54 и 2.62 eV. В первом случае максимум люминесценции должен был бы наблюдаться при $m = 10$, а во втором — при $m = 13$. Поэтому спад интенсивности линий mLO с малыми значениями m определяется в значительной степени вторым членом уравнения (3). Относительные интегральные интенсивности линий mLO в зависимости от порядкового номера m для КП ZnTe представлены на рис. 3. Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую с тангенсом угла наклона, равным 1.2 . Расчеты показывают [13], что эффективность рассеяния пропорциональна q^{-4} , где q — волновой вектор фонона. Процессы, которые включают много фононов, и, следовательно, большие q , должны быть слабее. Из наших данных следует, что $I_{mLO} \sim m^{-n}$, где $n \approx 1.2$; по данным работы [5] $n = 1-1.8$. Нужно иметь в виду, что электрон может релаксировать ко дну зоны проводимости, испуская LO-фононы с разнонаправленными волновыми векторами [13], что ослабляет зависимость эффективности рассеяния от m .

3.2. Относительная интенсивность линий антистокового и стокового спектров квантовых проволок ZnTe и $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Te$. Проанализируем отношение интенсивностей стоковых и антистоковых линий спектров КРС при энергиях фотонов 2.18 , 2.33 , 2.41 и 2.54 eV. Антистоковые спектры при энергиях возбуждения 2.18 , 2.33 и 2.41 eV показаны на рис. 4, спектры были измерены одновременно с соответствующими стоковыми, так что мощность лазера была одинаковой. Отношение интенсивностей I_{as}/I_s

при обычном, нерезонансном КРС пропорционально заселенности колебательных состояний и описывается формулой [14]:

$$I_{as}/I_s = [(\omega_{laser} + \omega_{LO})/(\omega_{laser} - \omega_{LO})]^4 \exp(-\hbar\omega_{LO}/kT). \quad (4)$$

Зависимости отношения I_{as}/I_s от сдвига частот линий mLO относительно энергий возбуждения для S- и aS-спектров в КП ZnTe представлены в логарифмическом масштабе на рис. 5. Здесь же приведена теоретическая зависимость, рассчитанная по формуле (4). Энергии рассеянных фотонов для стоковых и антистоковых процессов равны соответственно $E_{in} - m\hbar\omega_{LO}$ и $E_{in} + m\hbar\omega_{LO}$. Рассмотрим случай, когда $E_{in} < E_0$, что соответствует энергии возбуждения $E_{in} = 2.18$ eV. Стоков

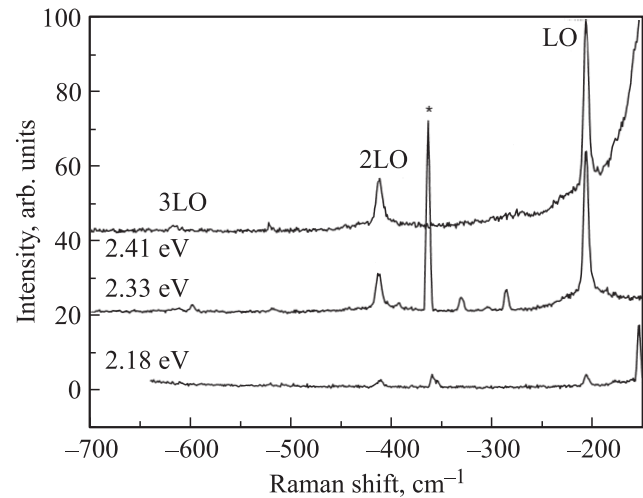


Рис. 4. Антистоковы спектры КРС КП ZnTe при энергиях возбуждения 2.18 , 2.33 и 2.41 eV. Звездочкой обозначена разрядная линия.

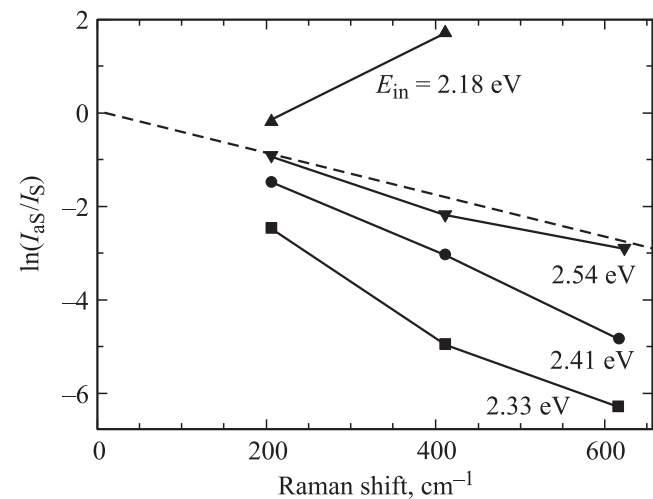


Рис. 5. Отношение интенсивностей антистоковых и стоковых линий в зависимости от сдвига частот линий mLO для различных энергий возбуждения в КП ZnTe. Штриховая линия — расчет по формуле (4).

и антистоксов спектры для этой энергии возбуждения представлены на рис. 6. В данном случае интенсивность антистоксовых линий КП ZnTe больше, чем стоксовых, для $m = 1$ и 2. Это вызвано тем, что энергия рассеянного света при антистоксовом рассеянии приближается к энергии электронного перехода $E_0 = 2.28$ eV, а при стоксовом удаляется. Поэтому на рис. 5 соответствующие экспериментальные точки лежат выше расчетной кривой. Остальные экспериментальные данные на рис. 5 относятся к случаю $E_{in} > E_0$. При $E_{in} = 2.33$ eV резонанс по рассеянному свету, как показано выше, наступает при $m = 2$ (рис. 1, 2), что приводит к значительному усилению интенсивности стоксовых линий. Поэтому точки, соответствующие этой энергии возбуждения, расположены значительно ниже теоретической кривой (рис. 5). В этом случае для $m = 2$ и 3 отношение стоксовых и антистоксовых интенсивностей на два порядка больше, чем в классическом, нерезонансном случае. С ростом энергии возбуждения резонанс по рассеянному свету наступает при энергиях, меньших E_{in} на $m\hbar\omega_{LO}$. Так, при $E_{in} = 2.41$ eV резонанс достигается при $m = 5$ (рис. 2), а при $E_{in} = 2.54$ eV — при $m = 10$. Поэтому по мере увеличения энергии возбуждения резонансный член в уравнении (3) оказывает все меньшее влияние на интенсивность линий I_S для малых значений m . Из рис. 5 видно, что при $E_{in} = 2.54$ eV ход зависимости I_{AS}/I_S приближается к расчетной кривой.

Результаты для ZnTe-подобной моды КП $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Te$ ($E_0 = 2.36$ eV) представлены на рис. 7. Типичные спектры КРС для проволок ZnMgTe приведены в нашей работе [15].

При $E_{in} = 2.41$ eV резонанс по рассеянному свету наступает при стоксовом рассеянии для $m = 2$ ($\omega = 400.5$ cm^{-1}), что приводит к значительному усилению интенсивности линий фононных повторений при $m = 2$ и 3. Поэтому точки, соответствующие частотам

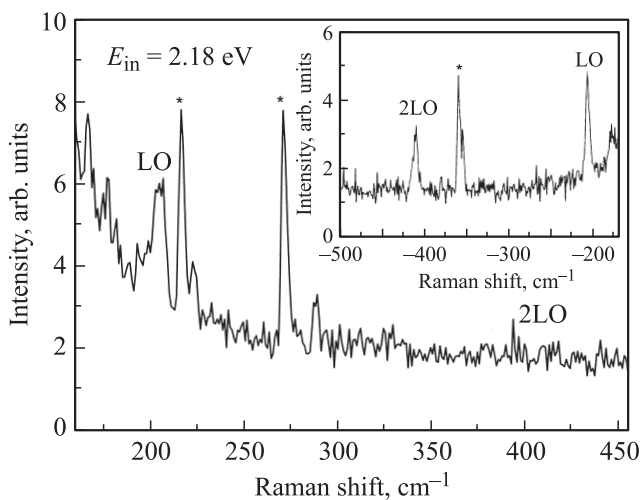


Рис. 6. Стоксов и антистоксов (на вставке) спектры КРС квантовых проволок ZnTe при энергии возбуждения $E_{in} = 2.18$ eV. Звездочками обозначены разрядные линии.

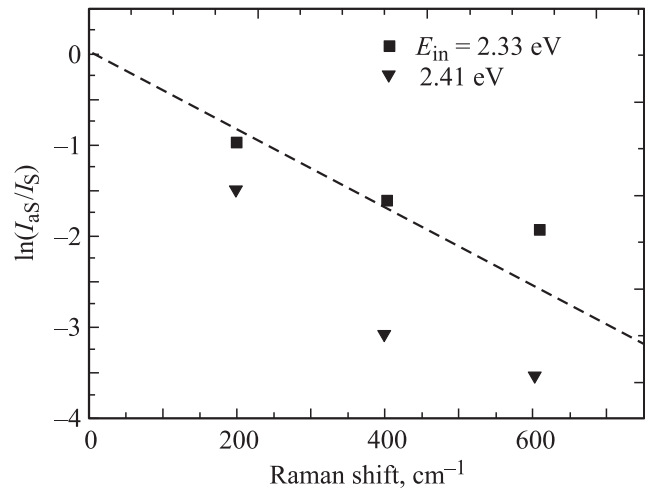


Рис. 7. Отношение интенсивностей антистоксовых и стоксовых линий ZnTe-подобной моды в зависимости от сдвига частот линий mLO для различных энергий возбуждения в КП $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ($x = 0.25$). Штриховая линия — расчет.

там 400.5 и 602 cm^{-1} , расположены значительно ниже расчетной кривой. Очень интересен случай, когда энергия возбуждения $E_{in} = 2.33$ eV, что примерно на одну энергию фонона ($\hbar\omega_{LO} = 25$ meV) меньше $E_0 = 2.36$ eV. В этом случае экспериментальные точки при $m = 1$ и 2 лежат очень близко, а при $m = 3$ — выше расчетной кривой. В последнем случае энергия антистоксового рассеянного света близка к E_0 .

Таким образом, мы исследовали резонансное по рассеянному свету многофононное КРС и люминесценцию вблизи энергетической щели E_0 в квантовых проволоках ZnTe и ZnMgTe. Многофононный резонанс по рассеянному свету позволяет наблюдать обертоны LO-фононов до девятого порядка при 300 К. Мы пришли к выводу, что три фактора оказывают влияние на интенсивность линий mLO стоксового и антистоксового спектров КРС: близость к резонансу, спад интенсивности при увеличении порядка m и эффективность излучательной рекомбинации.

Список литературы

- [1] R.C.C. Leite, J.F. Scott, T.C. Damen. Phys. Rev. Lett. **22**, 780 (1969).
- [2] M.V. Klein, S.P.S. Porto. Phys. Rev. Lett. **22**, 782 (1969).
- [3] Е.Ф. Гросс, С.А. Пермогоров, В.В. Травников, А.В. Селькин. ФТТ **13**, 699 (1971).
- [4] Z.C. Feng, S. Perkowitz, J.H. Wrobel, J.J. Dubowski. Phys. Rev. B **39**, 12997 (1989).
- [5] Z.C. Feng, S. Perkowitz, P. Becla. Solid State Commun. **78**, 1011 (1991).
- [6] J.J. Mendez, M. Cardona, L.K. Vodopyanov. Phys. Rev. B **31**, 3705 (1985).
- [7] J.J. Mendez, M. Cardona. Phys. Rev. B **31**, 3696 (1985).

- [8] Е.А. Виноградов, Г.Н. Жижин, Т.А. Лескова, Н.Н. Мельник, В.И. Юдсон. ЖЭТФ **78**, 1030 (1980).
- [9] Н.Н. Мельник, В.С. Виноградов, И.В. Кучеренко, Г. Карчевски, О.С. Пляшечник. ФТТ **51**, 787 (2009).
- [10] В.С. Виноградов, Т.Н. Заварицкая, G. Karczewski, И.В. Кучеренко, Н.Н. Мельник, W. Zaleszzyk. ФТТ **52**, 1634 (2010).
- [11] E. Janik, P. Dluzewski, S. Kret, A. Presz, H. Kirmse, W. Neumann, W. Zaleszczyk, L.T. Baszewski, A. Petrouchik, E. Dynowska, J. Sadowski, W. Caliebe, G. Karczewski, T. Wojtowicz. Naotechnology **18**, 475 606 (2007).
- [12] E. Janik, E. Dynowska, P. Dluzewski, S. Kret, A. Press, W. Zaleszczyk, W. Szuszkiewicz, J.F. Morhange, A. Petrouchik, S. Mackowski, T. Wojtowicz. Nanotechnology **19**, 365 606 (2008).
- [13] T. Ruf, M. Cardona. Phys. Rev. Lett. **63**, 2288 (1989).
- [14] А. Пуле, Ж.-П. Матъе. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. Мир, М. (1973). С. 222.
- [15] Т.Н. Заварицкая, И.В. Кучеренко, G. Karczewski, Н.Н. Мельник, В.С. Виноградов, W. Zaleszczyk. ФТТ **53**, 380 (2011).