

Каскадные процессы при неупругом рассеянии света в структурах с нанопроволоками ZnSe

© Н.Н. Мельник, В.С. Виноградов, И.В. Кучеренко, Г. Карчевски*, О.С. Пляшечник**

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

* Институт физики Польской академии наук,
Варшава, Польша

** Московский инженерно-физический институт,
Москва, Россия

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

(Поступила в Редакцию 13 августа 2008 г.)

Исследовалось резонансное комбинационное рассеяние света в структурах с нанопроволоками ZnSe диаметром 10–20 nm, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием пленки Au, осажденной на подложку, в качестве катализатора. Толщина слоя Au составляла 2, 10 и 100 Å. Энергия возбуждающего лазера He–Cd ($\lambda = 441.6$ nm) превышала ширину запрещенной зоны объемного ZnSe, измерения проводились при комнатной температуре. В этих условиях спектры комбинационного рассеяния света определяются каскадным процессом, в котором электрон, взаимодействуя с продольным оптическим фононом, совершает переходы между реальными зонными состояниями с некоторой вероятностью излучательной рекомбинации при каждом шаге. Обнаружен голубой сдвиг максимума люминесценции, связанный с пространственным ограничением носителей в нанопроволоке. Средний диаметр нанопроволок, рассчитанный исходя из величины этого сдвига, согласуется с данными электронной микроскопии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-02-00899-а), а также программы Президиума РАН „Квантовые наноструктуры“.

PACS: 78.67.Hc, 78.40.Fy

1. Введение

Одномерные наноструктуры, такие как нанопроволоки, наностержни, нанотрубки, привлекают большое внимание благодаря интересным фундаментальным свойствам (зависимостью электронных и оптических свойств от размера и формы) и потенциальной возможности применения в качестве излучателей света: светодиодов и лазерных диодов. ZnSe является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны при комнатной температуре $E_g = 2.68$ eV в объемном полупроводнике. Он используется при создании светодиодов с голубым и зеленым свечением. В нанопроволоке эффективная ширина запрещенной зоны увеличивается благодаря эффекту размерного квантования электронов и дырок, что проявляется в голубом сдвиге краевой фотолюминесценции [1]. Размерное квантование проявляется также в увеличении энергии связи экситона, если эффективный радиус проволоки становится сравним с боровским радиусом экситона в объемном материале (примерно 4.5 nm) [2,3].

Для создания нанопроволок на основе ZnSe используются различные методы: молекулярно-лучевая эпитаксия, химическое осаждение из паровой фазы металлорганических соединений, электро-химическое осаждение и др. В последнее время применяется весьма многообещающий метод роста нанопроволок под действием катализаторов. В качестве катализаторов используют Au [4–6] и Fe [7]. Катализный метод позволяет выращивать нанопроволоки, диаметр которых заранее задан раз-

мером частиц катализатора, осажденных на подложку. Размер этих частиц определяется толщиной пленки Au, а диаметр нанопроволоки вблизи основания соответствует диаметру частиц катализатора [7].

В настоящей работе изучаются спектры резонансного комбинационного рассеяния света (КРС) при комнатной температуре в структурах с нанопроволоками ZnSe в зависимости от толщины пленки Au. Оптическое возбуждение создавалось лазером He–Cd с энергией падающего фотона $E_i = 2.8$ eV ($\lambda = 441.6$ nm), превышающей ширину запрещенной зоны ZnSe.

При этом, как показано в [8], происходит каскадное неупругое рассеяние фотонов с энергией, большей E_g . В этом процессе электронно-дырочные пары, созданные фотоном, рассеиваются в реальные состояния, разделенные энергией LO-фонона. Из каждого состояния есть некоторая вероятность излучательной рекомбинации электрона и дырки при частотах, смещенных относительно возбуждающего излучения на целое число энергий LO-фонона. Результатом такого каскадного процесса является то, что относительные интенсивности различных стоксовых линий не зависят от константы электрон-фононного взаимодействия α , а зависят только от законов дисперсии электронных и дырочных зон. Такое поведение отличается от КРС для $E_i < E_g$, когда интенсивность линии порядка n изменяется как α^n . Таким образом, неупругое рассеяние света при $E_i > E_g$ имеет черты как люминесценции, так и комбинационного рассеяния.

Режимы роста структур с нанопроволоками ZnSe

№ п/п	Образец	Толщина пленки Au, Å	Время роста структуры, min	Температура роста, °C
1	2125W3	100	30	425
2	2125W2	100	60	400
3	14125W1	2	5	400
4	SL-14125W2	2	5	400
5	14125W3	10	5	400

2. Технология изготовления структур

Нанопроволоки ZnSe были выращены на подложках (100) GaAs, легированных Si, методом молекулярно-лучевой эпитаксии при $T = 400^\circ\text{C}$ [5]. Перед ростом нанопроволок на подложку GaAs с помощью термического испарения осаждался тонкий слой Au. При нагревании Au собирается в капли, которые служат катализатором и центрами роста нанопроволок. Было замечено, что толщина слоя Au определяет диаметр нанопроволок: чем больше толщина слоя Au, тем больше толщина проволоки. При исследовании на просвечивающем электронном микроскопе ясно видны обогащенные полусферические капли Au на кончике нанопроволок [5]. Их диаметр приблизительно равен диаметру нанопроволок. Результаты исследований структур на просвечивающем и сканирующем электронных микроскопах показывают, что длина прямолинейного участка нанопроволок составляет примерно 200 nm. Средняя высота над поверхностью подложки GaAs ~ 100 nm. Диаметр нанопроволок при времени роста 5 min находился в пределах 10–30 nm.

Мы исследовали структуры, в которых толщина слоя Au составляла 2, 10 и 100 Å. Время и температура роста структур приведены в таблице.

3. Результаты исследований и обсуждение

Резонансное комбинационное рассеяние света регистрировалось спектрометром U-1000, соединенным с микроскопом, в геометрии обратного рассеяния с разрешением 1.5 cm^{-1} . В качестве возбуждающих лазеров использовались He–Cd-лазер с длиной волны 441.6 nm и Ar-лазер с $\lambda = 488$ nm.

Спектры КРС в пленках ZnSe изучались нами ранее [9]. Настоящая работа является продолжением этих исследований. На рис. 1 представлен спектр КРС эпитаксиальной пленки ZnSe толщиной $\sim 1\ \mu\text{m}$ при возбуждении лазером с $\lambda = 441.6$ nm. Как видно из рисунка, узкие пики LO-фононных повторений ($n = 5$) расположены на широком основании, которое представляет собой кривую люминесценции с максимумом при $E = 2.68$ eV, что соответствует ширине запрещенной зоны объемного ZnSe. Максимум спектра катодолюминесценции в этом образце также соответствует энергии 2.68 eV при комнатной температуре. Спектры КРС структур № 1 и 2

(см. таблицу) с нанопроволоками ZnSe, в которых толщина пленки Au составляла 100 Å, идентичны спектру пленки ZnSe толщиной $2\ \mu\text{m}$. Это, вероятно, связано с тем, что нанопроволоки в указанных образцах зарождаются пленкой ZnSe. Эти предположения подтверждаются измерениями коэффициента ИК-отражения структуры № 2 в области решеточных колебаний (рис. 2). На

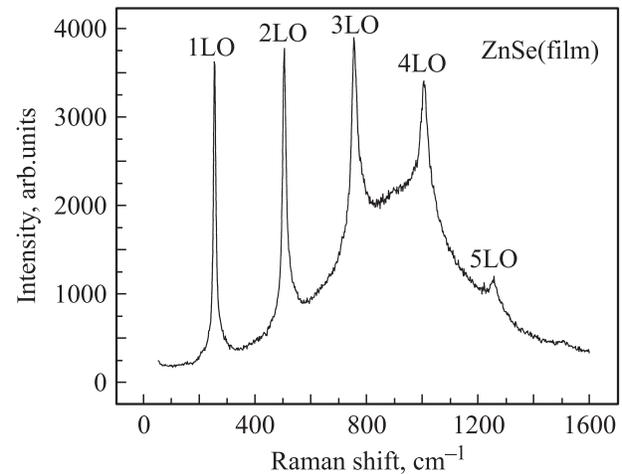


Рис. 1. Спектр КРС в пленке ZnSe. $T = 300$ K.

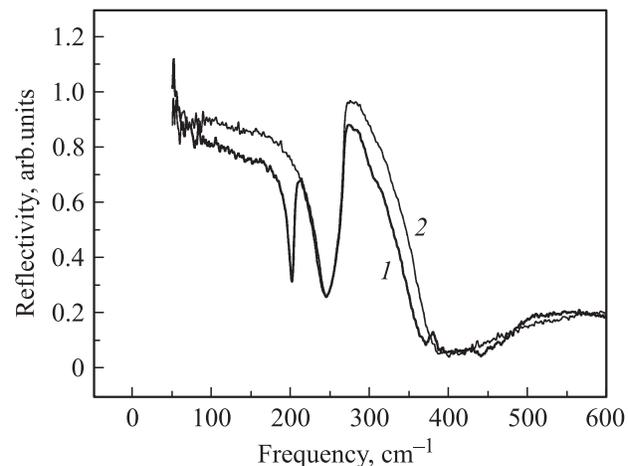


Рис. 2. Спектры решеточного ИК-отражения от структур с нанопроволоками ZnSe № 1 (кривая 1) и № 3 (кривая 2). $T = 300$ K. Номера образцов здесь и далее соответствуют приведенным в таблице.

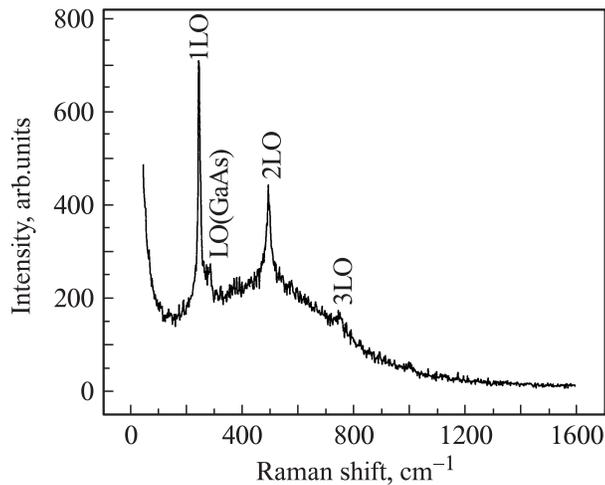


Рис. 3. Спектры КРС в структуре № 3. $T = 300$ К.

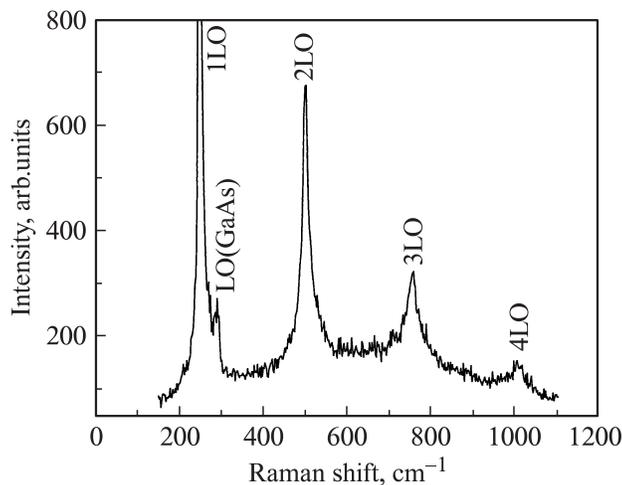


Рис. 4. Спектр КРС в структуре № 5. $T = 300$ К.

рисунке видна полоса остаточных лучей от подложки GaAs с максимумом при 275 cm^{-1} и пленки ZnSe с максимумом при 212 cm^{-1} . Дисперсионный анализ для двухслойной структуры [10] показывает, что в этом образце частота ТО-фонона ZnSe $\omega_{\text{TO}} = 207\text{ cm}^{-1}$, а толщина слоя ZnSe $\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$. В образце № 3 с толщиной слоя Au 2 \AA в спектре отражения отсутствует полоса, соответствующая нанопроволокам ZnSe, что указывает на малую эффективную толщину материала (рис. 2). Спектры КРС образцов № 3 (Au — 2 \AA) и № 5 (Au — 10 \AA), измеренные при возбуждении лазером He—Cd с $\lambda = 441.6\text{ nm}$, приведены на рис. 3 и 4. Узкие интенсивные пики соответствуют LO-фононам ZnSe с частотой 252 cm^{-1} ($\hbar\omega_{\text{LO}} = 31.2\text{ meV}$). Максимум люминесценции образца № 3 (рис. 3), который в образцах с нанопроволоками значительно слабее, чем в пленке ZnSe, соответствует энергии $E = E_i - 2\hbar\omega_{\text{LO}} = 2.74\text{ eV}$, а образца № 5 (рис. 4) — энергии $E = E_i - 3\hbar\omega_{\text{LO}} = 2.707\text{ eV}$. LO-фононные пики при энергиях, меньших максимума люминесценции, смещенные на 2 и более $\hbar\omega_{\text{LO}}$, связаны

либо с многофононными процессами рассеяния, либо с каскадными переходами на локальные состояния в запрещенной зоне.

Таким образом, голубой сдвиг краевой люминесценции в образце с самым тонким слоем Au (2 \AA) составляет 60 meV , в образце с толщиной слоя Au 10 \AA этот сдвиг равен 27 meV .

Исследования на просвечивающем электронном микроскопе показывают, что толщины нанопроволок в этих образцах находятся в пределах $10\text{--}20\text{ nm}$. Согласно [1], голубой сдвиг краевой фотолюминесценции составляет 120 meV при $T = 300\text{ K}$ в нанопроволоках ZnSe диаметром 25 nm , синтезированных методом электрохимического осаждения. В нанопроволоках ZnSe диаметром 5 nm , синтезированных химическим методом, этот сдвиг был равен 160 meV [11]. Такие большие смещения максимума фотолюминесценции в структурах, синтезированных химическими методами из раствора, возможно, связаны с неконтролируемым уменьшением их эффективной толщины в результате окисления поверхности нанопроволок: ядро ZnSe в оболочке оксида ZnO. В [12] наблюдался значительный голубой сдвиг максимума излучения зона—зона в квантовых точках ZnSe, помещенных в стеклянную матрицу, при уменьшении их размеров.

Размерные ограничения не оказали влияния на частоту LO-фонона в наших образцах. Красный сдвиг частоты LO-фонона наблюдался в чрезвычайно тонких нанопроволоках ZnSe с диаметром $\sim 1\text{ nm}$ [11].

Сдвиг энергии краевой люминесценции в сторону больших энергий в образцах с нанопроволоками связан с влиянием размерного квантования на электронный спектр. Исходя из величины голубого сдвига 60 meV для образца с самыми тонкими проволоками оценим радиус квантовой проволоки. Голубой сдвиг возникает в результате конфайнмента 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

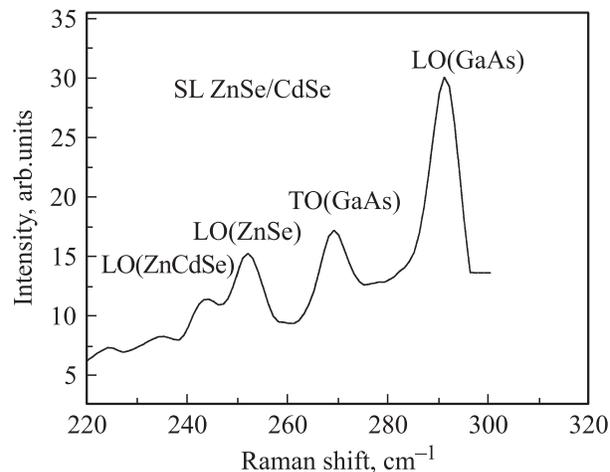


Рис. 5. Спектр КРС при возбуждении Ar-лазером с $\lambda = 488\text{ nm}$ в сверхрешетке ZnSe/CdSe (образец № 4).

квантовой проволоки 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 $k\rho = 2.405$. Подставив это соотношение в выражение для ΔE , а также используя значение приведенной массы для электрона и легкой дырки ZnSe $\mu = 0.1m_0$ (m_0 — масса свободного электрона), получим $\Delta E = 28.9(\hbar^2/m_0\rho^2)$. Подставив в это выражение значение голубого сдвига для образца с самыми тонкими проволоками $\Delta E = 60$ meV, получим $\rho \approx 61$ Å. Это значение хорошо согласуется с данными электронной микроскопии для исследованного образца [5].

В работе также измерялся спектр КРС в „сверхрешетке“ ZnSe/CdSe (образец № 4) при возбуждении Ar-лазером с $\lambda = 488$ nm (рис. 5). Каждая проволока представляет собой чередующиеся отрезки ZnSe и CdSe. В спектре КРС видны максимумы, соответствующие LO- и TO-фононам GaAs, LO-фонону ZnSe и моде при частоте 243 cm⁻¹. Вероятно, это колебательная мода в сплаве ZnCdSe, что свидетельствует о взаимной диффузии компонент.

Авторы благодарят Н.Н. Новикову за помощь в проведении измерений коэффициента отражения в ИК-области спектра.

Список литературы

- [1] S. Ramanathan, S. Patibandla, S. Bandyopadhyay, J. Anderson, J. D. Edwards. *Nanotechnology* **19**, 195 601 (2008).
- [2] J. W. Brown, H.N. Spector. *Phys. Rev. B* **35**, 3009 (1987).
- [3] Yia-Chung Chang, L.L. Chang, L. Esaki. *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1324 (1985).
- [4] A. Colli, S. Hofman, C. Ferrari, C. Ducati, F. Martilli, S. Rubini, S. Carhini, A. Franciosi, J. Robertson. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 1531(2005).
- [5] G. Karzewski, S. Mahapatra, T. Borzenko, P. Dluzewski, S. Kret, L. Klopotoski, C. Schumacher, K. Brunner, L.W. Molenkamp, T. Wojtowicz. *Proc. of the 28th Int. Conf. Phys. Semicond. AIP Conf. Proc. / Eds W. Jantsch, F. Schaffler.* **893**, 65 (2007).
- [6] S.K. Chan, Y. Cai, N. Wang, I.K. Sou. *J. Cryst. Growth* **301–302**, 866 (2007).
- [7] Y. Ohno, T. Shirahma, S. Takeda, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu. *Solid State Commun.* **141**, 228 (2007).
- [8] R.M. Martin, C.M. Varma. *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1241 (1971).
- [9] N.N. Melnik, Yu.G. Sadofyev, T.N. Zavaritskaya, L.K. Vodop'yanov. *Nanotechnology* **11**, 252 (2000).
- [10] И.В. Кучеренко, В.С. Виноградов, Г. Карчевский, Н.Н. Новикова, М. Чистелли Гауди, М. Пиччинини. *ФТТ* **49**, 1488 (2007).
- [11] A.B. Panda, S. Acharya, Sh. Efrima. *Adv. Mater.* **17**, 2471 (2005).
- [12] C.A. Smith, H.W.H. Lee, V.J. Leppert, S.H. Risbud. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1688 (1999).