

12
**Влияние ширины барьера ZnTe на спектры фотолюминесценции
сверхрешеток CdTe/ZnTe со слоями квантовых точек**

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

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 14 апреля 2014 г.
В окончательной редакции 15 сентября 2014 г.)

Измерены спектры фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света в сверхрешетках CdTe/ZnTe со слоями квантовых точек CdTe в интервале температур 5–85 К. Обнаружены три полосы излучения, которые мы связываем с люминесценцией двумерных смачивающих слоев, прямых и пространственно непрямых экситонов в квантовых точках. Изучено влияние ширины барьерного слоя ZnTe в интервале 2–50 ML на энергию и ширину линий излучения квантовых точек и смачивающего слоя. Измерены температурные зависимости интенсивности фотолюминесценции прямого и непрямого экситонов и определены соответствующие энергии активации температурного тушения люминесценции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 140 200 436).

1. Введение

Выращенные методом эпитаксии самоорганизующиеся квантовые точки (КТ) принадлежат к числу наиболее перспективных низкоразмерных структур благодаря трехмерному размерному квантованию их электронного спектра и выдающимся оптическим свойствам. Как было показано в ряде работ, в многослойных структурах при соответствующих условиях роста можно получить либо вертикальное, либо латеральное упорядочение самоорганизующихся КТ или сразу оба типа корреляций. Эти явления наблюдались в наноструктурах на основе полупроводников III–V [1], IV–VI [2] и II–VI [3,4]. В частности, в структурах II–VI CdSe/ZnSe существуют две модели корреляций в зависимости от толщины слоя спейсера ZnSe между соседними плоскостями CdSe [3]. В одном случае островки в вышележащих слоях образуются непосредственно над островками в нижних слоях, во втором они расположены между островками нижнего слоя. В сверхрешетках CdTe/ZnTe со слоями КТ CdTe картина иная [4,5]: при толщине спейсера ZnTe, большем 25 монослоев (ML) положение островков в соседних слоях КТ некоррелировано. Когда толщина спейсера меньше 20 ML, КТ в вышележащем слое зарождаются между островками нижележащего слоя. В частности, в такой структуре КТ имеют тенденцию выстраиваться вдоль оси, наклоненной на 40° по отношению к направлению роста. Угол наклона определяется тем, что минимумы упругой энергии в барьерных слоях возникают в направлении [110] [2,6]. В работе [4] приведено изображение, полученное на просвечивающем электронном микроскопе, поперечного сечения такой структуры с толщиной спейсера 15 ML.

Применение КТ в быстродействующих оптических приборах требует понимания процессов релаксации носителей. Исследование релаксации с участием оптических фононов особенно важно, так как такая релаксация является самой быстрой в полупроводниках. В структурах типа II–VI электрон-фононное взаимодействие очень сильное в отличие от структур III–V. Однако существует весьма ограниченное число работ, посвященных исследованию релаксации горячих носителей или экситонов в широкой энергетической области, включая матрицу ZnTe и ближайшее окружение КТ, в том числе смачивающий слой. В работе [7] исследовались эти явления на примере одного слоя КТ CdTe в матрице ZnTe. Особый интерес вызывает взаимодействие пар квантовых точек в соседних слоях, проявляющееся в появлении дополнительной низкоэнергетической полосы фотолюминесценции.

В данной работе мы исследуем фотолюминесценцию (ФЛ) смачивающих слоев, прямых и пространственно непрямых экситонов в квантовых точках в сверхрешетках (СР) CdTe/ZnTe при изменении ширины барьерного слоя ZnTe от 2 до 50 ML (1 ML ZnTe = 3.05 Å). Измерения проводятся в интервале температур 5–85 К. Методом комбинационного рассеяния света (КРС) в работе изучается процесс релаксации горячих экситонов при энергиях лазерного возбуждения, больших и меньших ширины запрещенной зоны ZnTe: 2.409, 2.33, 2.18 и 1.91 eV.

2. Образцы и методика эксперимента

Спектры (КРС) структур CdTe/ZnTe со слоями КТ при возбуждении Ar⁺/Kr⁺-лазером с длинами волн 488, 514.5, 568.1, 530.9 и 647 nm регистрировались

спектрометром U-1000, соединенным с микроскопом, в геометрии обратного рассеяния с разрешением 1.5 cm^{-1} . Измерения проводились при температуре 78 К. Мощность лазерного излучения составляла 10 мВт при размере пятна на образце около $30 \mu\text{m}$. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались спектрографом SpectraPro2500i, оснащенный охлаждаемым многоканальным ПЗС-приемником Spes-10; спектральное разрешение составляло 0.05 meV . ФЛ возбуждалась аргоновым лазером с длиной волны излучения 514.5 нм. Мощность лазерного излучения варьировалась от $0.05 \mu\text{W}$ до 9.3 мВт при размере пятна около $200 \mu\text{m}$. Измерения проводились в интервале температур 5–85 К.

Были исследованы семь 200-периодных структур, содержащих слои самоорганизующихся КТ CdTe/ZnTe, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs (100) с буферным слоем CdTe ($3 \mu\text{m}$)/ZnTe ($1.7 \mu\text{m}$) [4]. Номинальная толщина слоев CdTe составляла 3 ML, а ширина барьерных слоев ZnTe варьировалась в пределах 2–50 ML.

Исследования поперечного сечения образцов на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения показывают, что КТ имеют форму дисков толщиной 2–3 нм и диаметром 10–20 нм. При этом островки в вышележащем слое расположены между островками нижележащего слоя [4].

3. Результаты эксперимента

3.1. Спектры комбинационного рассеяния света смачивающего слоя в сверхрешетках CdTe/ZnTe с квантовыми точками CdTe при 78 К. На рис. 1 приведен спектр КРС образца с шириной барьера ZnTe, равной 14 ML при энергии возбуждения 2.41 и 2.33 эВ. Это многофонный спектр с сильным резонансным усилением линии 2LO и более слабым

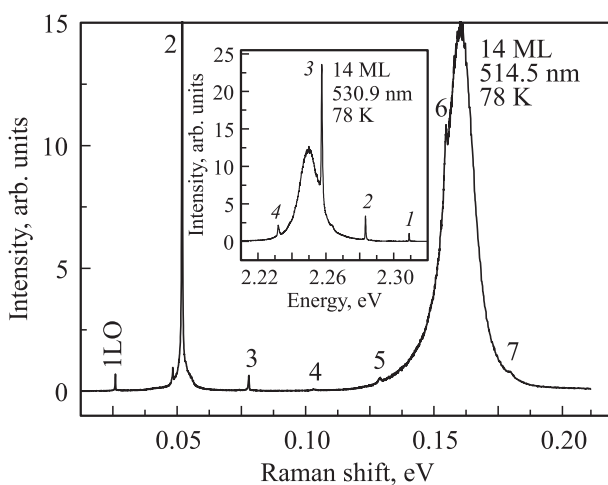


Рис. 1. Спектры КРС сверхрешетки CdTe/ZnTe с шириной барьерного слоя 14 ML при возбуждении линиями Ar^+/Kr^+ -лазера с $\lambda = 514.5$ и 530.9 нм при 78 К.

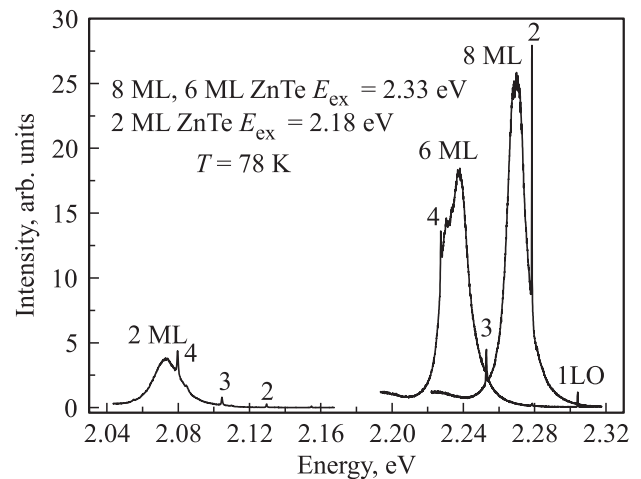


Рис. 2. Спектры КРС сверхрешетки CdTe/ZnTe при ширине барьерных слоев ZnTe 2, 6 и 8 ML при возбуждении линиями Ar^+/Kr^+ -лазера с энергиями 2.33 и 2.18 эВ при 78 К.

усилением линии 6LO. Первый резонанс соответствует энергии электронного перехода $E = 2.356 \text{ eV}$, что совпадает с шириной запрещенной зоны матрицы ZnTe при 78 К. Однако серия пиков LO не ограничивается матрицей ZnTe. Из рисунка видно, что линия 4LO уже очень слаба, но затем наблюдается усиление интенсивности линий 5LO и особенно 6LO, которая находится вблизи максимума полосы люминесценции при энергии 2.245 эВ. Спектр КРС этого образца при энергии возбуждения 2.33 эВ показан на вставке к рис. 1. При этой энергии возбуждения, меньшей ширины запрещенной зоны ZnTe, резонансный характер многофонного спектра определяется энергией электронного перехода, равной 2.245 эВ. Эту линию излучения мы связываем с переходами между уровнями в квантовой яме, образованной смачивающим слоем CdTe толщиной примерно 2 ML ($1 \text{ ML} = 3.24 \text{ \AA}$). Существование такого слоя обусловлено ростом самоорганизующихся КТ по модели Странски–Крастанов (Stranski–Krastanow) [4,8]. Тот факт, что релаксация горячих экситонов в квантовой яме CdTe происходит с испусканием LO фононов ZnTe ($\omega_{\text{LO}} = 209 \text{ cm}^{-1}$), говорит о том, что волновые функции электронов квантовой ямы проникают в барьер.

На рис. 2 приведены спектры КРС структур с шириной барьеров ZnTe, равной 2, 6 и 8 ML при энергиях возбуждения 2.33 и (в первом случае) 2.18 эВ. Все спектры имеют резонансный многофонный характер [9]. Из рисунка видно, что энергия максимума люминесценции уменьшается при уменьшении ширины барьера. Зависимость этой энергии от ширины барьеров при 78 К представлена на рис. 3. При уменьшении ширины барьера от 14 до 2 ML энергия люминесценции уменьшается на 170 meV. Этот результат хорошо согласуется с расчетом квантовых уровней по модели Кронига–Пенни для двух туннельно связанных квантовых ям CdTe/ZnTe шириной 2 ML (6.8 \AA), равной толщине смачивающего слоя. Из расчета следует, что энергия нижнего уровня

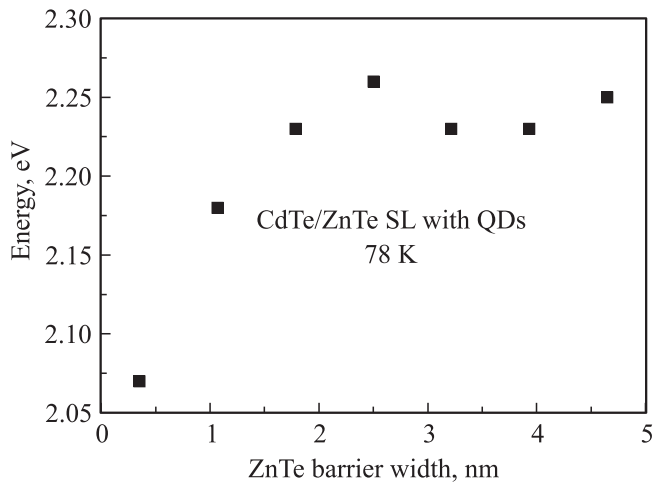


Рис. 3. Зависимость энергии максимума ФЛ квантовых ям, образованных смачивающим слоем CdTe, от ширины барьеров ZnTe в сверхрешетках CdTe/ZnTe при 78 К.

уменьшается примерно на 150 meV при уменьшении ширины барьера от 14 до 2 ML, что удовлетворительно согласуется с результатами эксперимента. Были измерены зависимости интенсивности (I) ФЛ смачивающего слоя и КТ от мощности возбуждения (P_{ex}) в образцах с шириной барьеров 12 и 4 ML при 5 К. В обоих образцах эти зависимости близки к линейным со степенным показателем k в выражении $I = (P_{ex})^k$, равным 1.04–1.1.

3.2. Спектры фотолюминесценции квантовых точек при низких температурах. В спектре ФЛ структуры CdTe/ZnTe с шириной барьера 12 ML видны три полосы с максимумами при энергиях 2.25 eV (ширина 8 meV), 2.06 eV (ширина 40 meV) и 1.79 eV (ширина 270 meV) (рис. 4). Первая полоса относится к излучению квантовых ям, образованных смачивающими слоями CdTe, вторая и третья — к люминесценции КТ. Согласно интерпретации, предложенной в [6], вторая полоса определяется рекомбинацией экситонов в изолированных, не взаимодействующих КТ, когда электрон и тяжелая дырка, связанные в экситон, локализованы в одной КТ (прямой экситон). Третья, низкоэнергетичная полоса, связана с рекомбинацией экситонов в вертикально коррелированных близко расположенных КТ. В этом случае вклад в рекомбинацию дают электроны и дырки, локализованные в пространственно разделенных соседних КТ (непрямой экситон) [6,10,11]. Время затухания люминесценции этой полосы на порядок больше, чем время затухания люминесценции прямого экситона [4,6].

В СР с шириной барьерного слоя ZnTe, больше 25 ML, образуются, главным образом, изолированные КТ. Наши исследования показывают, что в спектре ФЛ структуры CdTe/ZnTe с шириной барьерного слоя 50 ML есть только одна линия излучения с максимумом при энергии 2.04 eV при 78 К и шириной полосы ФЛ 40 meV. Параметры этой полосы ФЛ близки к параметрам второй полосы на рис. 4.

Спектр ФЛ образца с шириной барьера 2 ML при 5 К показан на рис. 5. В спектре видны три полосы излучения при энергиях 1.93 eV (ширина полосы 52 meV), 2.0 eV (ширина полосы 23 meV) и 2.08 eV (ширина полосы 19 meV). Полоса ФЛ с энергией 2.08 eV связана с излучением смачивающего слоя. При $T = 78$ К ее энергия равна 2.07 eV (рис. 2). Полосы с энергиями в максимуме 2.0 и 1.93 eV соответствуют излучению прямых и непрямых экситонов, соответственно. В данном образце, в отличие от образца с шириной барьерного

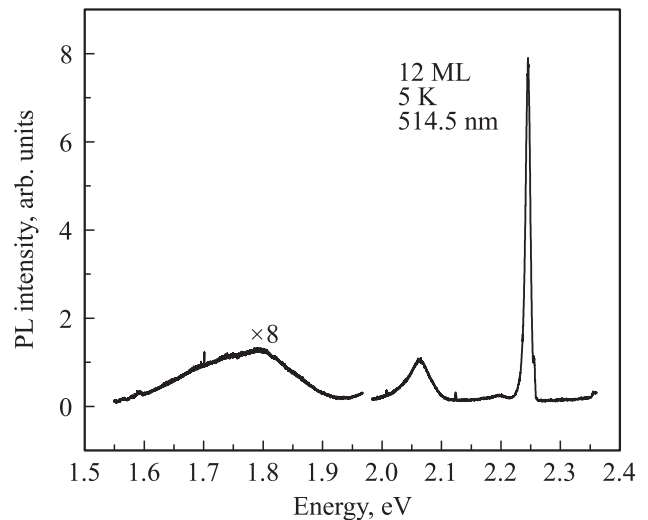


Рис. 4. Спектр ФЛ сверхрешетки CdTe/ZnTe с шириной барьера ZnTe 12 ML при возбуждении лазером с $\lambda = 514.5$ nm при 5 К.

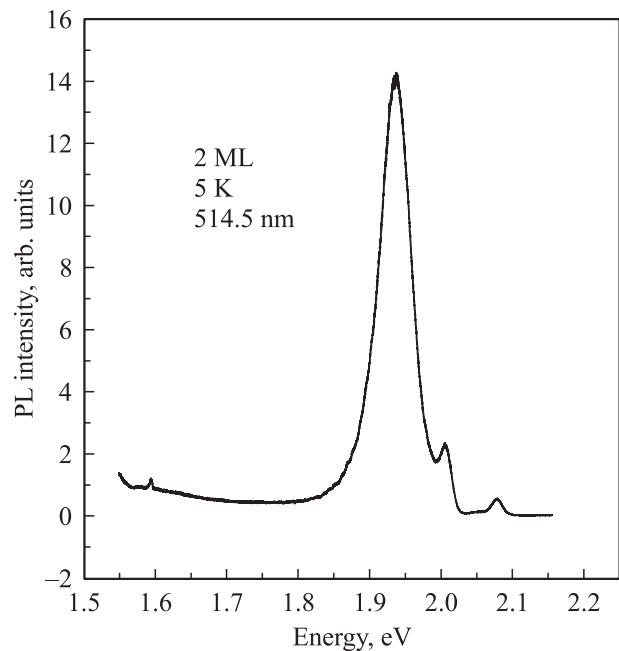


Рис. 5. Спектр ФЛ сверхрешетки CdTe/ZnTe с шириной барьера ZnTe 2 ML при возбуждении Ar^+ -лазером с $\lambda = 514.5$ nm при 5 К.

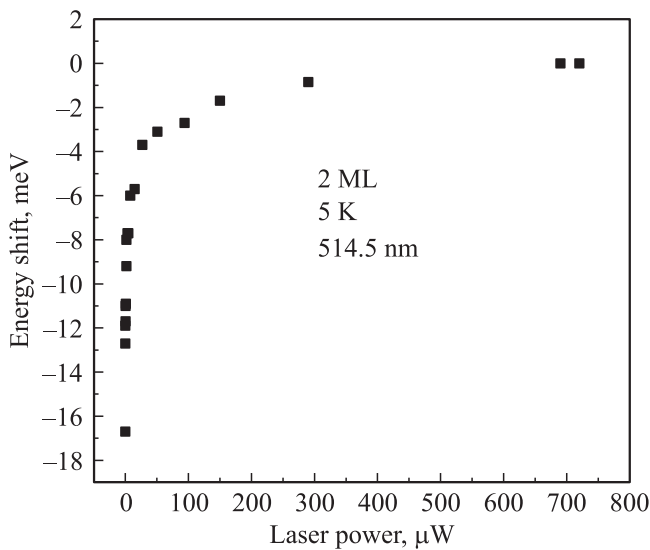


Рис. 6. Зависимость энергетического сдвига максимума ФЛ непрямых экситонов в CP CdTe/ZnTe с шириной барьера ZnTe 2 ML от мощности лазерного излучения при 5 K. За ноль принимается сдвиг энергии ФЛ при максимальной мощности.

слоя 12 ML, интенсивность полосы излучения непрямых экситонов значительно больше, чем прямых. Это свидетельствует о том, что число коррелированных КТ увеличивается и превышает число некоррелированных. При уменьшении ширины барьера значительно уменьшается ширина линий ФЛ прямого и непрямых экситонов. Это, вероятно, связано с более однородным распределением КТ по размерам. Энергетический сдвиг полосы ФЛ прямого экситона в красную сторону составляет 60 meV при уменьшении ширины барьерного слоя до 2 ML, что может быть связано с туннельным взаимодействием основных состояний экситонов в соседних КТ. Расщепление основного состояния экситона в квантовых точках InAs/GaAs составляло примерно 30 meV при ширине барьера GaAs, равном 4 nm [10]. Полоса ФЛ непрямых экситонов сдвигается в сторону больших энергий. Были измерены температурные зависимости интенсивности ФЛ прямых экситонов в интервале температур 5–85 K при мощности возбуждения 290 μW в образцах с барьерными слоями 12, 4 и 2 ML. Энергии активации ΔE , вычисленные по формуле, приведенной в [12], оказались равными 26, 22.6 и примерно 7 meV, соответственно. Величины ΔE определяются активацией тяжелых дырок через эффективный барьер, высота которого уменьшается при уменьшении ширины барьерного слоя ZnTe в связи с уменьшением деформации сжатия в слоях CdTe. Эти результаты носят предварительный характер. Соотношение между энергией активации и энергетической структурой зон требует более детального изучения [13]. Для всех образцов характерно увеличение интенсивности ФЛ экситонов в 2–3 раза в интервале 5–35 K. Мы объясняем это ионизацией мелких примесей или дефектов в барьере ZnTe.

При увеличении мощности возбуждения наблюдался голубой сдвиг максимума энергии ФЛ непрямого экситона в образце с шириной барьера 2 ML, в котором полоса ФЛ имеет наименьшую ширину (рис. 6). Наибольшие изменения энергии ФЛ составляют 17 meV при мощности лазерного возбуждения 720 μW . Голубой сдвиг наблюдался в спектрах ФЛ непрямых экситонов в структурах с двумя квантовыми ямами на основе материалов III–V [14,15,16]. Энергия ФЛ прямого экситона не зависит от мощности возбуждения. Нам не удалось наблюдать ФЛ непрямых экситонов при возбуждении резонансной энергией 1.91 eV. Природа полосы ФЛ с максимумом при 1.93 eV в образце с шириной спейсера 2 ML до конца не ясна. Возможно, она связана с непрямым экситоном иного типа: электрон в КТ CdTe — легкая дырка в слое ZnTe. В данном образце должна возникнуть деформация растяжения в слое ZnTe, что приведет к смещению зоны легких дырок вверх по шкале энергий и возникновению КЯ для легких дырок. Это предположение подтверждается уменьшением частоты LO-фонона ZnTe в барьере на 4 cm^{-1} по сравнению с другими образцами.

4. Заключение

Спектры КРС в CP с шириной барьеров ZnTe 2–14 ML имеют многофононный (с участием LO-фононов ZnTe) резонансный характер в области энергий 2.08–2.24 eV, что характерно для процессов релаксации экситонов в двумерной квантовой яме. На основании этих данных и зависимости энергии люминесценции от ширины барьера мы пришли к выводу о том, что полосы люминесценции в указанном интервале энергий принадлежат CP, состоящей из квантовых ям образованных смачивающими слоями CdTe. Обнаружено уменьшение энергии ФЛ прямых экситонов на величину 60 meV в КТ CdTe при уменьшении ширины барьерного слоя до 2 ML, что указывает на туннельное взаимодействие 1s-состояний экситонов. Определены энергии термической активации ΔE прямых экситонов с тяжелой дыркой при мощности возбуждения 290 μW в структурах с шириной барьеров 2, 4 и 12 ML. Обнаружено увеличение энергии излучения непрямых экситонов с ростом мощности возбуждения и отсутствие такой зависимости для энергии излучения прямых экситонов.

Список литературы

- [1] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, N.P. Kobayashi. Phys. Rev. Lett. **78**, 2542 (1995).
- [2] V. Holy, G. Springholz, M. Pinczolit, G. Bauer. Phys. Rev. Lett. **83**, 356 (1999).
- [3] I.L. Krestnikov, M. Strussburg, M. Ceasar, A. Hoffmann, U.W. Pohl, D. Bimberg, N.M. Ledentsov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthen. Phys. Rev. B **60**, 8695 (1999).

- [4] S. Mackowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, S. Kret, A. Szczepanska, P. Dluzewski, G. Prechtl, W. Heiss. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3884 (2001).
- [5] S. Makowski, E. Sobczak, R. Nietubyc, G. Goerigk, S. Kret, P. Dluzewski, A. Szczepanska, E. Janik, J. Kossut, G. Karczewski. *Phys. Status Solidi B* **229**, 445 (2002).
- [6] S. Makowski, G. Karczewski, J. Kossut, G. Sek, J. Misiewicz, G. Prechtl, W. Heiss. *Physica E* **12**, 503 (2002).
- [7] T. Okuno, M. Nomura, Y. Masumoto, S. Kuroda, K. Takita. *Phys. Soc. Jpn.* **71**, 3052 (2002).
- [8] G. Karczewski, S. Mackowski, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, J. Kossut. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3011 (1999).
- [9] Т.Н. Заварицкая, И.В. Кучеренко, Н.Н. Мельник, G. Karczewski, М.Л. Скориков. *ФТТ* **55**, 2237 (2013).
- [10] M. Bayer, P. Hawrylak, K. Hinzer, S. Fafard, M. Korkusinski, Z.R. Wasilewski, O. Stern, A. Forchel. *Science* **291**, 451 (2001).
- [11] K. Kuklinski, L. Kłopotowski, K. Fronc, P. Wojnar, T. Wojciechowski, M. Czapkiewicz, J. Kossut, G. Karczewski, T. Wojtowicz. *Acta Phys. Polon. A* **120**, 856 (2011).
- [12] E.W. Williams and, B. Bebb. In: *Semiconductors and Semimetals* / Eds R.K. Willardson, A.C. Beer. V. 8, Academic Press, NY (1972). 321 p.
- [13] А.Н. Резницкий, А.А. Клочихин, С.А. Пермогоров. *ФТТ* **54**, 115 (2012).
- [14] G.J. Schinner, E. Schubert, M.P. Stallhofer, J.P. Kotthaus, D. Schuh, A.K. Rai, D. Reuter, A.D. Wieck, A.O. Govorov. *Phys. Rev. B* **83**, 165 308 (2011).
- [15] R. Zimmermann, C. Scindler. *Solid State Commun.* **144**, 395 (2007).
- [16] Masafumi Jo, Souta Miyamira, Mirotaka Sasakura, Midekazu Kumano, Ikuo Suemune. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 654 (2012).