JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 7, No. 4 (2003) p. 456–460

КОМПОНЕНТНЕ ЗМІШУВАННЯ Й МЕХАНІЧНІ НАПРУЖЕННЯ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ CdSe/ZnSe ІЗ КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ

В. В. Стрельчук[1], М. Я. Валах[1], Є. Ф. Венгер[1], Ю. Г. Садоф'єв[2], Н. О. Корсунська[1], Г. М. Семенова[1], Л. В. Борковська[1], М. В. Вуйчик[1]
[1] *Інститут фізики напівпровідників НАН України, Київ, 03028, Україна,*
[2] *Фізичний інститут ім. П. Н. Лебедєва АН Росії, Москва, 117927, Росія*
(Отримано 17 грудня 2002 р.)

Досліджено структури CdSe/ZnSe із квантовими точками. Використовуючи фотолюмінесценцію та комбінаційне розсіювання світла при резонансному зона-зонному збудженні ZnSe, показано наявність механічних напружень у ZnSe бар'єрних шарах та утворення хвостів густини станів для багатошарових структур. Експериментально підтверджено флюктуацію компонентного складу квантових точок, що проявляється в неоднорідному уширенні смуги випромінювання. Доведено, що компонентний склад є визначальним чинником у зміні положення лінії комбінаційного розсіювання світла (КРС) при зміні енерґії збудження у смузі випромінювання квантових точок. Напруження в багатошарових структурах неоднорідні за товщиною структури з більшою релаксацією у верхніх шарах.

Ключові слова: CdSe/ZnSe, фотолюмінесценція, комбінаційне розсіювання світла, компонентне змішування.

PACS number(s): 78.55.Et, 78.66.Hf, 68.66.Hb, 78.30.Fs

I. ВСТУП

Зацікавлення напівпровідниковими наноструктурами A^2B^6, отриманими методом молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ), зумовлене перспективою створення на їх основі світловипромінювальних приладів видимого діяпазону спектра, зокрема синьо-зелених лазерів з високою квантовою ефективністю та рекордно-малими густинами накачки на основі гетеросистеми CdSe/ZnSe [1]. Хоча багато в чому ця гетеросистема подібна до добре дослідженої системи InAs/GaAs, де значна неузгодженість постійних ґраток (~7%) є рушійною силою утворення самоорганізованих когерентно-напружених квантових точок (КТ), картина їх формування є складнішою й не обмежується різким пороговим морфологічним переходом від двомірного до тримірного формування КТ [2]. Причиною цього є істотна роль стимульованих неоднорідними пружними деформаціями процесів інтердифузії на інтерфейсі CdSe/ZnSe і сеґреґації атомів Cd та утворенням у процесі епітаксійного росту високої нерівноважної густини катіонних вакансій. Електронно-мікроскопічні дослідження [2] показали, що при осадженні CdSe-шару номінальною товщиною 0.5–3.0 моношару (МШ) у ZnSe-матриці утворюється досить товстий (~10–12 МШ) двомірний (2D) шар твердого розчину $Cd_xZn_{1-x}Se$. Цей 2D-шар містить високу густину КТ, збагачених Cd, двох домінуючих розмірних класів: великих КТ з латеральними розмірами $\geq$ 16 нм (КТ типу B) і малих — до 10 нм (КТ типу A).

Метою цієї роботи є дослідити оптичними методами ефекти компонентного змішування й напружень у CdSe/ZnSe-наноструктурах.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Усі досліджувані зразки вирощені методом МПЕ на підкладці GaAs (100) і містили або одиночні CdSe-вставки номінальною товщиною 3.5 чи 5 МШ, або 12 CdSe-вставок номінальною товщиною 2.1 чи 3.5 МШ, розділених ZnSe бар'єрними шарами товщиною 18 нм. Конфіґурація структур включала буферний (200 нм) і захисний (100 нм) ZnSe-шари. Температура епітаксії буферного ZnSe-шару становила 280°C, а бар'єрних ZnSe-шарів — 230°C. Шари CdSe отримані випаровуванням Cd і Se при низькій (230°C) температурі з наступним прогрівом до 340°C та охолодженням до 230°C в парах Se. Утворення тривимірних (3D) КТ контролювали *in situ* методом RHEED. Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) та фотолюмінісценції (ФЛ) реєстрували на подвійному спектрометрі ДФС-24 при температурах 300 К і 5 К. Для збудження використовували лінії випромінювання Ar^+-лазера. Точність визначення частотного положення ліній КРС була не меншою від 0.2 см$^{-1}$, що забезпечувалось одночасною реєстрацією у спектрі лазерних плазмових ліній.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

На рис. 1 показано спектри ФЛ структур CdSe/ZnSe з одиночними вставками CdSe номінальної товщини 3.5 МШ і 5 МШ (криві a, b) і багатошарової структури з номінальною товщиною CdSe-вставки 3.5 МШ (крива c) при збудженні з енерґією кванта $E_{зб} = 2.71$ еВ. В усіх спектрах можна виділити три ділянки. Перша ділянка при $\sim$2.69 еВ відповідає зона-зонному випромінюванню ZnSe-шарів. У другій ($\sim$2.2–2.6 еВ) проявляється випромінювання, характерне для CdSe КТ. Третя ділянка спектра при $\sim$1.8–2.1 еВ відповідає випромінювальній рекомбінації за участю глибоких рівнів дефектів вакансійного типу, локалізованих у ZnSe бар'єрних шарах і/або на гетероінтерфейсі КТ [3]. Як видно, збільшення товщини CdSe-вставки від 3.5 до 5 МШ в одношарових структурах приводить до зсуву максимуму смуги випромінювання CdSe КТ в низкоенерґетичний бік від $\sim$2.54 еВ до $\sim$2.26 еВ і збільшення її напівширини від $\sim$40 меВ до $\sim$95 меВ. При цьому значно зменшується інтенсивність смуги ФЛ КТ (у $\sim$6–8 разів). Збільшення її напівширини свідчить про ріст флюктуацій компонентного складу і/або розподілу розмірів КТ. Для багатошарової структури CdSe/ZnSe (крива c) в порівнянні зі зразком з одиночною вставкою CdSe такої ж номінальної товщини (крива a) помітне значне збільшення інтенсивности й невелике зміщення максимуму смуги випромінювання в низькоенерґетичний бік ($\sim$10 меВ). Зі збільшенням номінальної товщини CdSe-вставок у багатошарових структурах також спостерігався зсув максимуму смуги ФЛ у низькоенерґетичний бік і ріст її напівширини. Крім того, слід зазначити, що смуга випромінювання від КТ була асиметричною, а іноді й двокомпонентною. До того ж при кімнатній температурі асиметрія смуги спостерігалася з високоенерґетичного боку, а при низькій — з низькоенерґетичного.

На рис. 2 показано спектри зона-зонної ФЛ ZnSe-шарів гетероструктур CdSe/ZnSe з одношаровими (рис. 2 a, b) та багатошаровими (рис. 2, c, d) CdSe-вставками. На фоні смуги ФЛ проявляються лінії резонансного КРС першого і другого порядку з частотою фонона, близькою до частоти повздовжнього оптичного фонона ZnSe. Для порівняння показано також спектр ФЛ ZnSe-шару товщиною 500 нм, отриманого на підкладці GaAs при тих же технологічних режимах, що й буферний шар досліджуваних структур.

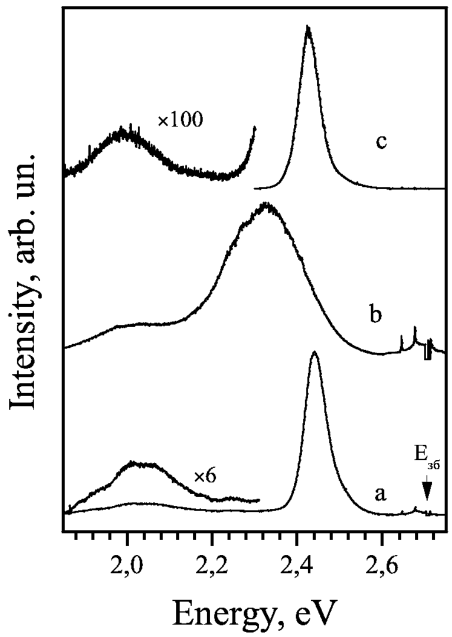

Рис. 1. Спектри ФЛ гетероструктур CdSe/ZnSe з одиночною вставкою CdSe номінальної товщини 3.5 МШ (крива a) і 5 МШ (крива b) та багатошарової структури, яка містила 12 CdSe шарів номінальної товщини 3.5 МШ, розмежованими ZnSe бар'єрними шарами товщиною 18 нм (крива c). $T = 300$ K. $E_{зб} = 2.71$ еВ.

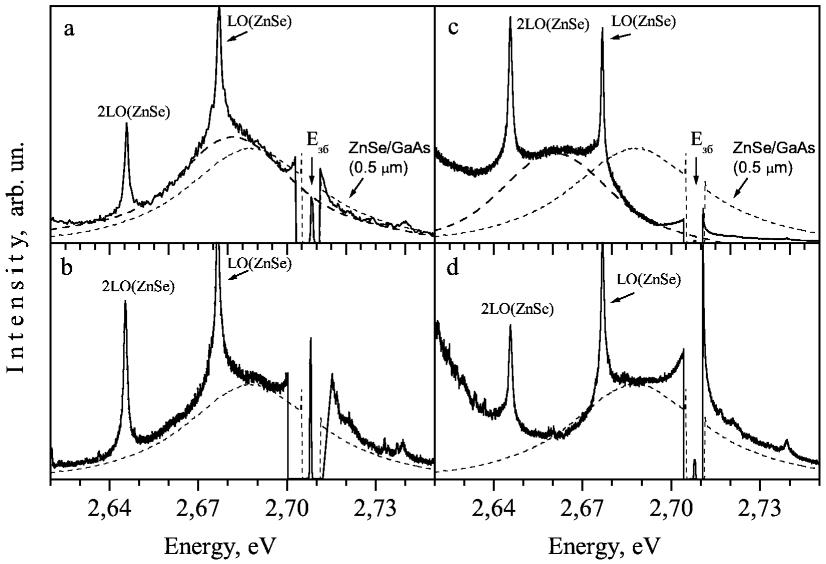

Рис. 2. Спектри зона-зонної ФЛ ZnSe шарів гетероструктур CdSe/ZnSe із КТ: a) і b) — з одиночною CdSe-вставкою номінальною товщиною 3.5 МШ і 5 МШ відповідно; c) і d) — багатошарових структур, які містили 12 CdSe-шарів номінальною товщиною вставки 3.5 МШ і 2.1 МШ, розмежованими ZnSe бар'єрними шарами (18 нм) відповідно. Пунктирною лінією показаний спектр ФЛ ZnSe-шару структури ZnSe/GaAs ($d_{ZnSe} = 500$ нм). $T = 300$ K. $E_{зб} = 2.71$ еВ.

Як видно, для зразка з одиночною CdSe-вставкою номінальною товщиною 3.5 МШ (рис. 2, a) спостерігається зсув максимуму смуги зона-зонної ФЛ ZnSe у низькоенерґетичний бік на $\sim$ 11 меВ в порівнянні з буферним шаром. Для багатошарової структури зі вставкою 3.5 МШ цей зсув збільшується до $\sim$ 28 меВ. Водночас для одиночної CdSe-вставки 5 МШ зсув крайової ФЛ ZnSe відсутній (рис. 2, b), це могло б свідчити про суттєву релаксацію пружних деформацій для такої товщини вставки. Однак обговорюваний ефект зсуву ФЛ не можна зводити тільки до впливу напружень. Про це свідчить той факт, що для зразка зі вставкою 3.5 МШ помітне низькочастотне зміщення LO-фонона на $\sim 1.5\ \text{см}^{-1}$, тоді як для трьох інших зразків воно практично не відрізняється від буферного ZnSe-шару.

На рис. 3 показано спектри КРС багатошарової структури зі вставкою номінальною товщиною 2.1 МШ для різних енерґій кванта збуджуючого світла. При збудженні в ділянку прозорости всіх шарів структури ($E_{зб}$ = 2.41 еВ, крива a) реєструється LO-лінія ZnSe $\nu \approx$ 251.5 см$^{-1}$ з напівшириною $\sim$ 6.6 см$^{-1}$. У спектрі проявляється також інтенсивна лінія LO-фонона ($\nu \approx$ 291.8 см$^{-1}$) і лінія TO-фонона ($\nu \approx$ 268.8 см$^{-1}$) GaAs-підкладки. Сиґналу від ділянок вставки не спостерігаємо через їхні малі товщини порівняно зі сумарною товщиною буферного, бар'єрних і захисного ZnSe-шарів.

Інша ситуація реалізується під час резонансного збудження квантових точок ($E_{зб}$ = 2.54 еВ, крива b). У цьому випадку спостерігаємо помітно зсунуту в низькочастотний бік лінію $\nu \approx$ 246.6 см$^{-1}$. Такий зсув і резонансне підсилення інтенсивности КРС свідчать про те, що в цьому випадку спектр визначається розсіюванням у ділянках вставок.

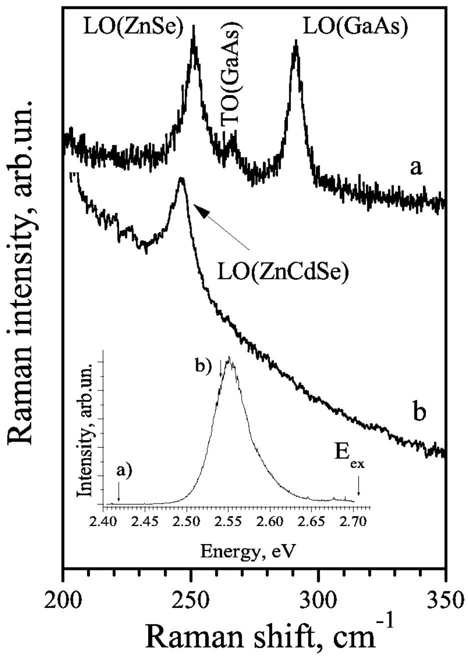

Рис. 3. Спектри КРС багатошарової структури CdSe/ZnSe із КТ (номінальна товщина CdSe-вставки — 2.1 МШ, товщина ZnSe бар'єрного шару — 18 нм): $E_{зб}$ = 2.41 еВ (крива a) і $E_{зб}$ = 2.54 еВ (крива b), T = 300 K.

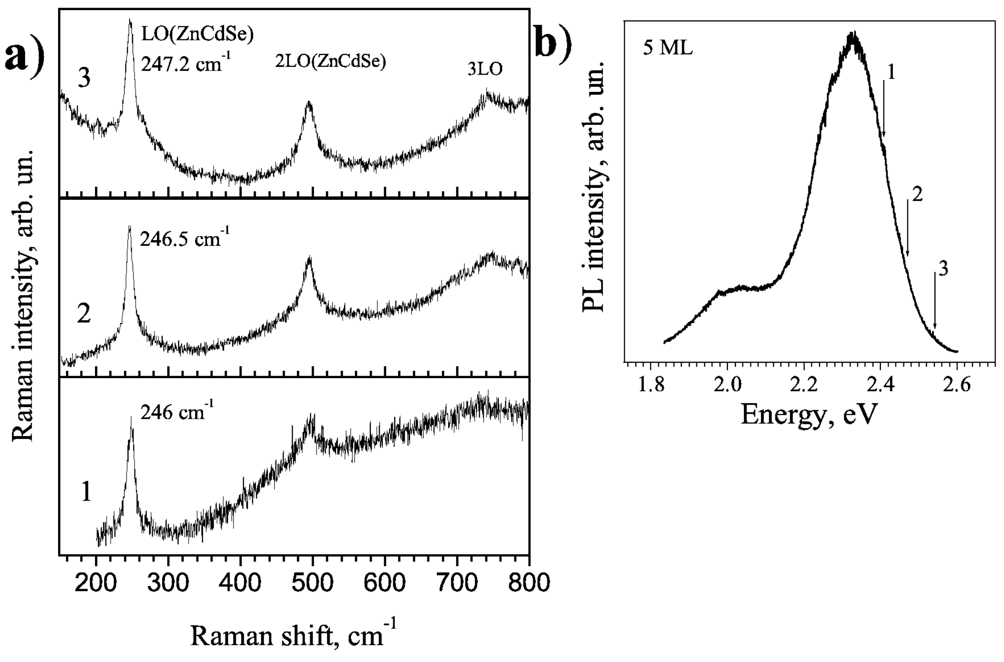

Рис. 4. a) — спектри резонансного КРС гетероструктури CdSe/ZnSe з одиночною CdSe-вставкою номінальної товщини 5 МШ. b) — спектр ФЛ цієї ж гетероструктури. $E_{зб}$ = 2.71 еВ. Стрілками на спектрі ФЛ (рис. b) показано енерґію кванта збудження резонансного КРС (рис. a). T = 300 K.

Зазначимо, що для зразка 5 МШ із широкою смугою ФЛ частота LO-фонона від ділянок вставки змінюється при варіяції енерґії кванта в межах цієї смуги (рис. 4). Це означає, що зі зміною умов резонансу сиґнал КРС визначається різними ансамблями КТ.

Зафіксована відмінність частот фононів відповідає твердому розчинові $Cd_xZn_{1-x}Se$ з діяпазоном зміни x від 0.16 до 0.22 за відсутности впливу напруження й ефекту конфайменту [5].

IV. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

З рис. 1 видно, що інтенсивність крайової ФЛ ZnSe бар'єрних шарів невелика порівняно з інтенсивністю випромінювання КТ. Цей факт свідчить про високу ефективність процесу захоплення фотозбуджених носіїв КТ.

Наявність асиметрії (високоенерґетичного крила) смуги випромінювання від КТ при кімнатній температурі пов'язана, очевидно, з невеликим внеском в ФЛ випромінювання у 2D-шарі — ділянці зі зниженим порівняно з КТ вмістом кадмію. Це підтверджується зникненням цього крила при зниженні температури, коли внесок у смугу ФЛ від КТ і 2D-шару стає порівнянним. Щобільше, при низькій температурі (5 K), як правило, спостерігаємо низькоенерґетичну асиметрію смуги. При проміжних температурах інколи навіть проявляється дублетний характер смуги. Останній факт можна пояснити відзначеним вище існуванням двох типів КТ (типу A і B), що узгоджується з неоднорідним розширенням LO-фононної лінії спектра КРС. Аналіз форми LO-смуги спектра, отриманого при 5 K, показав, що її дійсно можна розкласти на дві компоненти, пов'язані з бімодальним розподілом КТ.

Зменшення інтенсивности ФЛ КТ у зразках з одиночною вставкою зі збільшенням її номінальної товщини до 5 МШ може бути пов'язане з релаксацією напружень, унаслідок появи дислокацій і точкових дефектів, які здатні виступати в ролі безвипромінювальних каналів рекомбінації. Факт релаксації підтверджується результатами одночасного дослідження спектрів КРС і зона-зонної ФЛ у ZnSe-шарах (рис. 2). Справді, при товщині вставки 3.5 МШ спостережуваний низькоенерґетичний зсув частоти LO-фонона і зона-зонної люмінесценції ZnSe-шарів щодо відповідних характеристик буферного ZnSe-шару вказує на наявність пружних напружень розтягу ~ 1.5 кбар, викликаних CdSe-вставкою. Водночас, якщо наявна вставка 5 МШ, зсув положень смуги КРС і ФЛ практично відсутній, що свідчить про релаксацію напруг.

Інша ситуація реалізується для багатошарових структур. Для зразка з номінальною товщиною вставки 3.5 МШ зона-зонна смуга ФЛ ZnSe шарів істотно зміщена в довгохвильовий бік порівняно зі смугою буфера, однак частота фонона при цьому в межах помилки вимірів збігається із частотою фонона ZnSe буферного шару. Тому можна припустити, що спостережуваний зсув смуги ФЛ пов'язаний не з механічними напруженнями, а з утворенням хвостів густини станів унаслідок процесів Cd/Zn інтердифузії. Відсутність зміни положення зона-зонної смуги ФЛ для багатошарової структури з номінальною товщиною вставки 2.1 МШ, очевидно, зумовлена ослабленням процесів інтердифузії внаслідок зменшення ґрадієнта концентрації кадмію при зменшенні його вмісту у відповідних шарах. Відсутність зсуву частоти LO-фонона ZnSe в багатошарових структурах порівняно з буферним ZnSe шаром свідчить про релаксацію напружень у цих структурах. Однак цей висновок стосується тільки верхніх шарів структури. Дійсно, відсутність зсуву LO-фонона спостерігаємо лише при збудженні в ділянку фундаментального поглинання ZnSe, коли зондується невелика кількість верхніх шарів. Водночас при збудженні в ділянку прозорости структури (рис. 3, крива a) частота LO-фонона зміщена в низькоенерґетичний бік, що говорить про наявність напружень розтягу в глибших шарах структури. Таким чином, напруження в багатошарових структурах неоднорідні за товщиною і їх спостережувана релаксація у верхніх шарах структури пов'язана зі збільшенням кількости шарів. На останнє вказує порівняння результатів КРС для одношарових і багатошарових структур з номінальною товщиною вставки 3.5 МШ (рис. 2, a і b).

Проаналізуймо результати, що стосуються зміни частоти LO-фонона при резонансному збудженні в межах високоенерґетичного крила смуги випромінювання КТ зразка 5 МШ (рис. 4, b). Вище було зазначено, що низькоенерґетичне положення максимуму і розширення останньої, порівняно зі зразком 3.5 МШ, пов'язане зі збільшенням розмірів КТ та вмісту в них кадмію і через це збільшенням їх флюктуацій. При кожному варіянті збудження підсилюється сиґнал від того ансамблю КТ, для якого реалізуються найбільш сприятливі умови резонансу. Взагалі кажучи, на експериментальні значення частот ліній LO-фононів можуть впливати квантово-розмірний ефект, механічні напруження та зміна концентрації Cd. Квантово-розмірний ефект може зумовлювати низькоенерґетичний зсув частоти LO-фонона. Механічні напруження повинні зсувати лінію LO-фонона у низькоенерґетичний бік у випадку розтягу і високоенерґетичний — при напруженнях стиску. З ростом концентрації кадмію у твердому розчині $Cd_xZn_{1-x}Se$ частота LO-фонона зсувається в низькоенерґетичний бік.

Проведені оцінки можливої зміни частоти LO-фонона за рахунок усіх указаних факторів показали, що визначальним чинником зміни частоти LO-фонона у нашому випадку є зміна компонентного складу КТ. Це підтверджується тим фактом, що різниця у величині розглянутих квантів збудження (2.54 еВ і 2.497 еВ) близька до величини зміни ширини забороненої зони твердого розчину $Cd_xZn_{1-x}Se$, якщо компонентний склад КТ визначений за частотним положенням лінії LO-фонона.

Таким чином, у дослідженій системі процес інтердифузії приводить як до виникнення хвостів густини станів у ZnSe-бар'єрі, так і до зміни складу КТ. Виявом останнього є оптичний фонон твердого розчину $Cd_xZn_{1-x}Se$ у спектрах комбінаційного розсіювання світла. Показано, що зміна компонентного складу КТ є визначальним чинником у зсуві положення лінії КРС при зміні квантів збудження у смузі випромінювання КТ.

[1] H. Luo, J. K. Furdyna, Semicond. Sci. Technol. **10**, 1041 (1995).
[2] N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S. V. Sorokin, I. V. Sedova, S. V. Ivanov, Phys. Rev. B **61**, 16015 (2000).
[3] M. Ya. Valakh, Yu. G. Sadofyev, N. O. Korsunska, G. N. Semenova, V. V. Strelchuk, L. V. Borkovska, M. V. Vuychik, M. Sharibaev, Semiconductors Physic, Quantumelectronic & Optoelelectronic **5**, (2002).
[4] D. Shikora, S. Schwedhelm, D. J. As, K. Lischka, D. Litvinov, A. Rosenauer, M. Strassburg, A. Hoffman, D. Bimberg, Appl. Phys. Lett. **76**, 418 (2000).
[5] M. Ya. Valakh, M. P. Lisitsa, G. S. Pekar, G. N. Polisskii, V. I. Sidorenko, A. M. Yaremko, Phys. Stat. Sol. (b) **113**, 635 (1982).
[6] M. Strassburg, Th. Deniozou, A. Hoffmann, R. Hetz, U. W. Pohl, D. Bimberg, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S. Schwedheim, K. Lischka, D. Schikora, Appl. Phys. Lett. **76**, 685 (2000).

COMPONENT INTERMIXING AND STRAIN EFFECTS IN CdSe/ZnSe QUANTUM DOTS

V. V. Strelchuk[1], M. Ya. Valakh[1], E. F. Venger[1], Yu. G. Sadofyev[2], N. O. Korsunska[1], G. N. Semenova[1], L. V. Borkovska[1], M. V. Vuychik[1]
[1] *Institute of Semiconductor Physics NASU, Kyiv, 03028, Ukraine*
[2] *P.N. Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, 117927, Russia*

The CdSe/ZnSe structures with quantum dots (QD) were investigated using the photoluminescence and Raman scattering at the resonant band-to-band excitation of ZnSe. The presence of mechanical strain in ZnSe barrier layers and formation of density of states tails for multistacks was shown. The experimentally observed inhomogenous broadening of the emission band of quantum dots maintains the existence of fluctuations of the composition. Is has been shown that the change of QD's composition is a factor that determines the shift of Raman peak at the variation of energy excitation within the emission band of QD's. The strain in multistack structures is inhomogenous over its thickness and the strain relaxation in top layers of the structure may be due to increase in the number of layers.