

О.В. Коваленко¹, В.В. Тищенко²

Фотолюмінесценція квантових точок ZnSe при високих рівнях збудження

¹Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
пр. Гагаріна, 72, м. Дніпропетровськ, 49010, Україна, e-mail: koval@mail.dsu.dp.ua

²Інститут фізики НАН України,
пр. Науки, 46, м. Київ, 03028, Україна, e-mail: vyti@iop.kiev.ua

Квантові точки ZnSe на підкладках GaAs (100), вирощені методом VPE, охарактеризовані на підставі даних, отриманих за допомогою скануючого електронного мікроскопа, рентгенодифракційного аналізу та фотолюмінесценції. У квантових точках ZnSe з урахуванням бімодального розподілу нанокристалів за розмірами при високих рівнях збудження спостерігався ефект спектральної дифузії і смуга фотолюмінесценції з $\lambda_{\text{випр.}} = 438$ нм, обумовлена біекситонами у нанокристалах радіусом $3,5 \div 4,0$ нм.

Ключові слова: квантові точки, нанокристали, біекситони, фотолюмінесценція, ZnSe.

Стаття поступила до редакції 15.06.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

В останні роки властивості сильно збуджених квантоворозмірних структур на базі сполук A_2B_6 привертають до себе увагу багатьох дослідників, оскільки ці матеріали є доволі перспективними для побудови нового покоління ефективних лазерних джерел випромінювання в зелено-синій частині спектру. Так в [1] повідомлялось, що напружена напівпровідникова надграта ZnCdSe/ZnSe була використана в якості активного середовища для побудови лазера з електронно-променевою накачкою в синій частині спектру випромінювання ($\lambda_{\text{випр.}} \sim 484$ нм, $T = 300$ К, енергія електронів ~ 50 кеВ). Подальше вдосконалення характеристик такої лазерної системи було розглянуто в [2]. На квантоворозмірній структурі CdSe/ZnSe [3] було побудовано лазер в зеленій частині спектру випромінювання, де також було використано електронно-променеву накачку ($\lambda_{\text{випр.}} \sim 535$ нм, $T = 300$ К, енергія електронів $\sim 3,7$ кеВ). На базі структури ZnSe/BeCdSe з багаточисельними квантовими ямами [4] було отримано лазер з оптичною накачкою імпульсним N_2 – лазером ($\lambda_{\text{випр.}} \sim 460$ нм, $T = 80$ К, порогова густина потужності накачки 40 кВт/см²). Лазери з оптичною накачкою в зелено-синій частині спектру випромінювання були побудовані на базі надграт ZnSse/ZnCdSe, BeZnSe/ZnSe [5,6]; з електронно-променевою накачкою в синій частині спектру випромінювання на базі квантоворозмірних структур ZnSe/ZnMgSse [7], а в зеленій частині – CdZnSe/ZnMgSse [8]. Для вдосконалені характеристик останньої лазерної структури квантові

ями в ній були насичені 10 активними шарами квантових точок (КТ) CdSe. Це дало можливість при $T = 300$ К отримати значення імпульсної оптичної потужності випромінювання до 12 Вт ($\lambda_{\text{випр.}} \sim 542$ нм, енергія електронів ~ 23 кеВ) з одного торця резонатора при рекордно високій ефективності $\sim 8,5$ %. У зв'язку з цим досягненням певну увагу привертають до себе питання пов'язані з вивченням оптичних властивостей КТ не тільки CdSe, але й ZnSe, оскільки вони також можуть бути використані в подібних лазерних системах. При цьому, якщо бути відвертими, треба підкреслити той факт, що оптичні властивості КТ ZnSe при високих рівнях збудження потребують ретельного дослідження, оскільки вони вивчені значно менше, ніж подібні властивості КТ CdSe.

Дані попередніх досліджень [9,10] свідчать про те, що методом VPE, а також модифікованим методом PAVPE (photo – assisted VPE) на базі з'єднань ZnS_xSe_{1-x} на підкладках GaAs (100) можна отримати всі види квантоворозмірних структур. Крім того, завдяки процесам самоорганізації методом VPE на одній підкладці GaAs (100) отримано КТ ZnSe з бімодальним розподілом за розмірами: маленькі КТ у вигляді кульок мають радіуси $3,5 \div 4,0$ нм, в той час як великі кульки мають радіус $36,6 \div 41,2$ нм [10]. Виходячи з того, що боровський радіус вільного екситона в об'ємному ZnSe дорівнює ~ 50 Å, отримані зразки є унікальними, оскільки дають можливість порівняти поведінку носіїв заряду в субекситонних та суперекситонних за об'ємом нанокристалах (НК) ZnSe. Наявність бімодального розподілу КТ ZnSe за

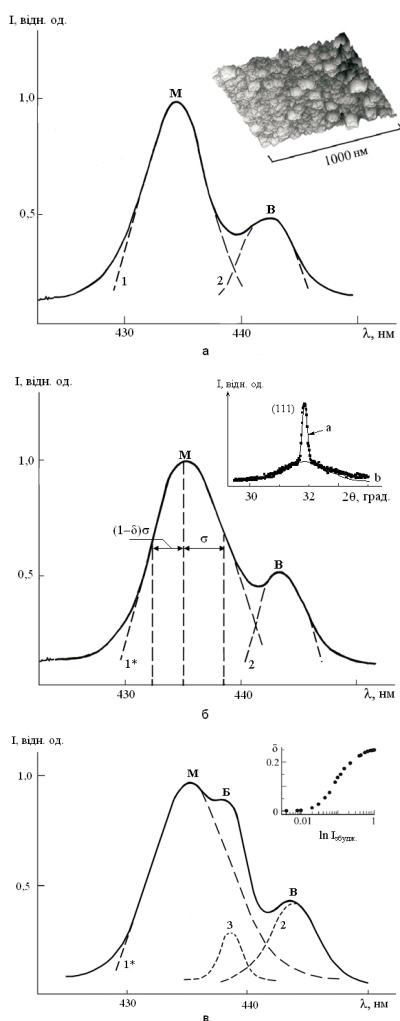


Рис. 1. Еволюція нормованих спектрів ФЛ при $T = 77$ К НК у вигляді КТ ZnSe під дією постійного слабкого збудження He-Cd лазером, $\lambda_{\text{випр}} = 325$ нм, $I_{\text{збудж}} \sim 4 \cdot 10^{17}$ кв/см²·с – а (на вставці фрагмент морфології поверхні досліджуваного зразка); квазіпостійного слабкофокусованого збудження N₂- лазером, $\lambda_{\text{випр}} = 337,1$ нм, $I_{\text{збудж}} \sim 10^{20}$ кв/см²·с – б (на вставці результат апроксимації лінії відбиття (111) в спектрах рентгенодифракційного аналізу НК ZnSe двома гавсіанами обумовленими великим (а) та маленьким (б) за розміром КТ ZnSe); квазіпостійного добре сфокусованого збудження N₂- лазером, $\lambda_{\text{випр}} = 337,1$ нм, $I_{\text{збудж}} \sim 10^{23}$ кв/см²·с – в (на вставці полулогарифмічна залежність параметра асиметрії δ смуги ФЛ М від $I_{\text{збудж}}$, нормованого на величину $I_{\text{збудж}} \sim 10^{20}$ кв/см²·с); М, В, Б – смуги ФЛ обумовлені маленькими (М) та великими (В) відповідно; 1, 2, 3 – симетричні та 1* – асиметричний гавсіан, якими можна провести апроксимацію відповідних смуг ФЛ: М (1 та 1*); В (2); Б (3); σ – напівширина та δ – параметр асиметрії гавсіану 1*.

розмірами було доведено на підставі комп'ютерного аналізу об'ємних зображень морфології поверхні зразків отриманих за допомогою скануючої електронної мікроскопії (фрагмент такої поверхні

наведено на вставці рис. 1а). Розмір КТ визначався за методикою Шеррера на підставі аналізу даних дифракційних рентгенограм. Було з'ясовано, що дифракційні піки відбиття від кристалографічних площин (111), (220), (311) кубічної модифікації ZnSe можуть бути розкладені на дві компоненти (широку та вузьку), які в свою чергу, відповідають тому ж самому куту дифракції. Так на вставці рис. 1б наведено приклад розкладення дифракційного піку (111) на два гавсіана. Спостереження таких компонент для кожного дифракційного піку означає, що на одній підкладці GaAs (100) співіснують два різних набори НК. Іншими словами, функція розподілу по розмірам НК ZnSe є бімодальною з двома досить різними характерними розмірами, які в свою чергу і обумовлюють ширину відповідних гавсіанів. Далі будемо вважати, що набір НК з меншим розміром є М компонента, а з більшим – В компонента відповідно. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) НК збуджені дією постійного слабкого випромінювання He – Cd лазера ($\lambda_{\text{випр}} = 325$ нм) також свідчать про наявність бімодального розподілу КТ ZnSe за розмірами (рис. 1а), оскільки вони добре поділяються на складові у вигляді двох симетричних гавсіанів: короткохвильовий з $\lambda_{\text{випр}} = 435$ нм (смуга ФЛ від М компоненти) та довгохвильовий з $\lambda_{\text{випр}} = 444$ нм (смуга ФЛ від В компоненти). Інтегральні інтенсивності цих смуг ФЛ співвідносяться між собою як і об'єми двох відповідних наборів НК, тобто М компонента НК ZnSe є домінуюча. Крім того, положення максимумів смуг ФЛ від М та В компонент добре узгоджується з теоретичними розрахунками щодо енергії екситонної щілини в М та В компонентах НК ZnSe з урахування їх розмірів [10]. Тут треба підкреслити й те, що бімодальний розподіл КТ ZnSe за розмірами не є дивовижним фактом, оскільки подібне має місце і при інших методах синтезу НК ZnSe [11,12].

Тепер зосередимо увагу на змінах в спектрах ФЛ КТ ZnSe, що відбуваються при високих рівнях збудження. В якості джерела оптичного збудження ми використовували N₂-лазер ($\lambda_{\text{випр}} = 337,1$ нм) з довжиною імпульсів 10^{-8} с та частотою повторення 100 Гц. Для нашого випадку таке збудження можна вважати квазіпостійним, оскільки використані імпульси за своєю довжиною були достатньо великими у порівнянні з усіма відомими часовими характеристиками для неврівноважених e-h пар в системі такого прямозонного напівпровідника як ZnSe. За допомогою нейтральних світлофільтрів та системи фокусування (діаметр світлової плями в умовах слабкофокусованого збудження дорівнював $\sim 10^3$ мк, в той же час при добре сфокусованому збудженні він був $\sim 10^2$ мк) інтенсивність оптичного збудження ($I_{\text{збудж}}$) можна було змінювати на декілька порядків (від 10^{20} кв/см²·с до 10^{23} кв/см²·с). Вимірвальний комп'ютеризований комплекс забезпечував цифрову реєстрацію даних в режимі лічби фотонів, при цьому інтенсивність випромінювання ФЛ проводили в умовах, коли імпульс оптичного збудження досягав максимуму.

Обробка експериментальних результатів проводилася з урахуванням того, що накопичені дані відповідали таким імпульсам збудження, амплітуди яких відрізнялась на величину не більше ніж $\pm 5\%$.

На рис. 1а та рис. 1б наведені типові спектри ФЛ НК ZnSe при двох типах збудження постійного слабого He – Cd лазером ($I_{збудж} \sim 4 \cdot 10^{17}$ кв/см²·с) та квазіпостійного слабо сфокусованого збудження N₂ – лазером ($I_{збудж} \sim 10^{20}$ кв/см²·с). На перший погляд ці спектри ФЛ виглядають подібними: вони мають смуги ФЛ обумовлені М та В компонентами НК ZnSe. При постійному збудженні пікові інтенсивності цих смуг ФЛ слабо змінюються від зразка до зразку. При цьому також слабо змінюється положення центру піка М смуги, тоді як для смуги В така закономірність не простежується. Це, в свою чергу, може бути пов'язано з більшою розбіжністю великих кульок за розмірами. Приймаючи до відома слабку залежність положення центру піку М смуги від $I_{збудж}$ можна зв'язати її з невеликою розбіжністю маленьких кульок за розмірами. При цьому заслуговує на увагу той факт, що додаткові смуги, які можна було б пов'язати з неоднорідністю досліджуваних зразків ми не виявили; вони також не з'являлись при зміні положення збуджуючої плями.

Незважаючи на подібність спектрів ФЛ наведених на рис. 1а та рис. 1б, між ними є велика різниця: при квазіпостійному збудженні смуга М стає асиметричною, а спектр ФЛ при такому збудженні поділяється на асиметричний гавсіан для смуги М та завжди симетричний для смуги В. Крім того, параметр асиметрії δ ($0 < \delta < 1$) залежить від $I_{збудж}$: δ зменшується при слабких лазерних імпульсах та наближається до насичення при інтенсивних (вставка рис. 1в). Крім того, співвідношення між смугами М та В змінюється при збільшенні $I_{збудж}$, вказуючи на відносне збільшення інтенсивності випромінювання смуги В з одночасним зменшенням інтенсивності «блакитного» плеча смуги М. Це явище може бути пов'язано з ефектом спектральної дифузії, хоча специфічні фактори щодо поверхневої рекомбінації тут також можуть спрацювати. Надамо додаткові аргументи, що встановлюють зв'язок між ефектом спектральної дифузії та зареєстрованим явищем. Діагностика досліджених зразків методом скануючої електронної мікроскопії вказує на те, що наші об'єкти є плівками з щільно упакованими НК, а не окремими НК сформованими на підкладці GaAs(100). При цьому, НК великих розмірів знаходяться в оточенні маленьких, за розмірами на порядок меншими. Тому при значній інтенсивності збудження має місце велика імовірність того, що збуджений НК маленького розміру має контакт з НК великого розміру та передає йому енергію збудження. Іншими словами, при збільшенні $I_{збудж}$ e-h пари будуть мігрувати від маленького НК до великого, що в свою чергу обумовлює асиметричність М смуги та збільшення інтенсивності В смуги. Подібна міграція може мати місце навіть в тому випадку, коли s-зона в маленьких НК повністю не заповнена. Підвищення температури приводить до тих ж самих ефектів: М смуга ФЛ стає більш асиметричною за

рахунок зниження інтенсивності її «блакитної» частини; водночас зростає відносна інтенсивність В смуги ФЛ. Це дає підставу стверджувати, що підвищення температури допомагає подолати поверхневий енергетичний бар'єр, який існує між НК в структурах з щільною упаковкою і сприяє просторової міграції енергії збудження. Міграція може починатися з найнижчого стану s-зони НК ZnSe або з наступного збудженого стану р-зони, заповнення якого (особливо при підвищених рівнях збудження) може бути не нульовим навіть в випадку відсутності насичення найнижчого рівня.

Насичення параметра δ із збільшенням $I_{збудж}$ не свідчить про стабілізацію процесу спектральної дифузії. Більш того, збільшення $I_{збудж}$ при добре сфокусованому випромінюванні N₂-лазера обумовлює суттєву зміну форм спектрів ФЛ, а саме появу нової смуги ФЛ, позначеною нами як смуга Б на рис. 1в з $\lambda_{випр} = 438$ нм. Для аналізу отриманих результатів ми використовуємо метод найменших квадратів розклали отримані спектри ФЛ на три індивідуальні гавсіани: два симетричні (для В та Б смуги) та один асиметричний (для смуги М), визначивши параметр δ для нього відповідний насиченому стану. Оскільки смуга Б найкраще реєструвалася при високих рівнях збудження, то відповідну процедуру було організовано при найбільш високих значеннях $I_{збудж}$ і потім було продовжено із зменшенням $I_{збудж}$ до тих значень, коли смуга Б була дуже маленькою та практично непомітною. Зрозуміло, що результати обробки даних залежать від початкових значень використаних

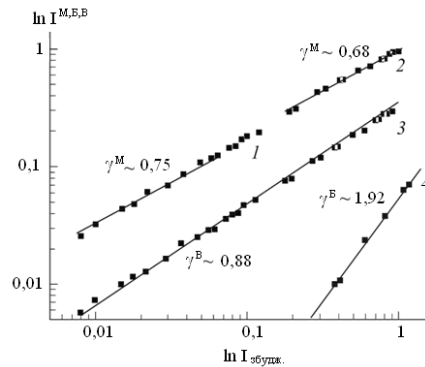


Рис. 2. Логарифмічна залежність інтенсивності смуг М (1,2), В(3), Б(4) ФЛ НК ZnSe у вигляді КТ при $T = 77$ К від логарифму інтенсивності рівня квазіпостійного збудження N₂-лазером. Значення параметрів $\gamma^{M,B}$, що наведені, визначено з урахуванням нормування $I_{збудж}$ на величину $I_{збудж} = 10^{23}$ кв/см²·с. Експериментальні точки наведені у вигляді темних квадратів, суцільні лінії – результат апроксимації експериментальних даних. Залежність інтенсивності М смуги ФЛ була апроксимована двома лініями (1 – при малих та 2 – при великих рівнях збудження) із різними γ^M , що мали значення 0,75 та 0,68 відповідно.

параметрів. Для стабілізації результатів значення використаних параметрів отриманих при більш високому рівні збудження використовувалися як початкові значення для наступного кроку. Таким чином було отримано залежності інтенсивності випромінювання ($I_{\text{випр}}^{M,B}$) для М, В та Б смуг ФЛ від рівня оптичного збудження, що наведені на рис. 2. Треба підкреслити той факт, що ступенева залежність виду $I_{\text{випр}}^{M,B} \sim I_{\text{збудж}}^g$ дає добре співпадіння з експериментальними даними. Загальні особливості отриманих залежностей полягають в наступному:

- смуги М та В є сублінійними ($\gamma^{M,B} < 1$) у всьому діапазоні використання значень $I_{\text{збудж}}$;
- зміна параметра γ^M до меншого значення (від $\gamma^M = 0,75$ до $\gamma^M = 0,68$) пов'язана з появою Б смуги в спектрах ФЛ та насиченням параметра асиметрії δ для М смуги;
- інтенсивність випромінювання Б смуги зростає відповідно до закону наближеному до квадратичного ($\gamma^B \sim 1,92$).

Практично квадратична залежність інтенсивності випромінювання Б смуги ФЛ від інтенсивності оптичного збудження свідчить про те, що ми маємо справу з випромінюванням, обумовленим двома e-h парами, тобто біекситонами. Ця мультиекситонна смуга ФЛ виникає у випадку заповнення зон носіями

заряду. Відмічене відхилення від точної квадратичної залежності може бути обумовлено переходами e-h пар між контактуючими НК в щільно упакованій плівці та з безвипромінювальним Оже-процесом в середині індивідуальної КТ. Зроблено оцінку енергії зв'язку біекситонів Δ в просторово обмежених НК ZnSe. Зрозуміло, що широкі смуги ФЛ ускладнюють точне визначення Δ , тому наша оцінка базується на різниці між положенням центрів М та Б смуг ФЛ. Виходячи із значення цієї різниці та зневажаючи можливою залежністю величини енергії зв'язку для екситонної молекули в діапазоні розмірів квантових точок 3,5 ÷ 4,0 нм, ми можемо стверджувати, що значення Δ для біекситонів в КТ ZnSe може бути більш, ніж 23 меВ.

Треба відмітити той факт, що при будь яких значеннях інтенсивності оптичного збудження не виявлено ніяких змін в «червоному» плечі В смуги ФЛ. Це може значити тільки те, що в умовах слабого просторового обмеження в великих за розмірами НК ZnSe екситонні молекули не стійкі, тому спектри ФЛ великих НК обумовлюють тільки вільні екситони. Саме збільшення сил кулонівського притягнення в суттєво обмежених за розмірами НК ZnSe може привести до появи Б смуги ФЛ.

- [1] Н.Г. Басов, Е. М. Дианов, В. И. Козловский, А. Б. Крыса, А. С. Насибов, Ю. М. Попов, А. М. Прохоров, П. А. Трубенко, Е. А. Щербаков. Лазерная электронно-лучевая трубка на основе сверхрешетки ZnCdSe/ZnSe, работающая при $T = 300$ К // *Квантовая электроника*, **22** (8), сс. 756-758 (1998).
- [2] В.И. Козловский, П. А. Трубенко, Е. М. Дианов, Ю. В. Коростелин, Я. К. Скасырский, П. В. Шапкин. Полупроводниковый лазер с продольной накачкой электронным пучком на основе вквантоворазмерной структуры ZnCdSe/ZnSe, выращенной на подложке ZnSe молекулярно-пучковой эпитаксией // *Квантовая электроника*, **25** (4), сс. 305-307 (1998).
- [3] М.М. Зверев, Н. А. Гамов, Е. В. Жданова, Д. В. Перегудов, В. Б. Студенов, С. В. Иванов, И. В. Седова, С. В. Сорокин, С. В. Гронин, П. С. Копьев. Лазеры зеленого спектрального диапазона на основе CdSe/ZnSe наноструктур с накачкой электронным пучком с энергией менее 10 keV // *Письма в ЖТФ*, **33** (24), сс. 1-7, (2007).
- [4] О.В. Некруткина, С. В. Сорокин, В. А. Кайгородов, А. А. Ситникова, Т. В. Шубина, А. А. Торопов, С. В. Иванов, П. С. Копьев, Г. Рёшер, В. Вагнер, Дж. Гоерц, А. Вааг, Г. Ландвер. Новый материал для активной области приборов сине-зеленого спектрального диапазона – ВeCdSe. // *ФТП*, **35** (5), сс. 541-545 (2001).
- [5] С.В. Иванов, П. С. Копьев, А. А. Торопов. Синие-зеленые лазеры на основе короткопериодных сверхрешеток в системе A^2B^6 // *УФН*, **169** (4), сс. 468-471 (1999).
- [6] С.В. Иванов, А. А. Торопов, С. В. Сорокин, Т. В. Шубина, Н. Д. Ильинская, А. В. Лебедев, И. В. Седова, П. С. Копьев, Ж. И. Алфёров, Х. Д. Лугауэр, Г. Рёшер, М. Кайм, Ф. Фишер, А. Вааг, Г. Ландвер. Молекулярно-пучковая эпитаксия переменного-напряженных многослойных гетероструктур для синие-зеленых лазеров на основе ZnSe // *ФТП*, **32** (10), сс. 1272-1276 (1998).
- [7] Казаков И. П., Козловский В. И., Мартовицкий В. П., Скасырский Я. К., Попов Ю. М., Кузнецов П. И., Якушева Г. Г., Забейайлов А. О., Дианов Е. М. Наноструктура на основе ZnSe/ZnMgSSe для лазерной электронно-лучевой трубки в синей области спектра // *Квантовая электроника*, **37** (9), сс. 857-862 (2007).
- [8] М. М. Зверев, Н. А. Гамов, Е. В. Жданова, Д. В. Перегудов, В. Б. Студенов, И. В. Седова, С. В. Гронин, С. В. Сорокин, С. В. Иванов, П. С. Копьев. Эффективный полупроводниковый лазер зеленого диапазона с электронно-лучевой накачкой на основе многослойных наноструктур $A^{II}B^{VI}$ // *ФТП*, **42** (12), сс. 1472-1477 (2008).
- [9] А.В. Коваленко. Гетероэпитаксиальные структуры $ZnS_xSe_{1-x}/GaAs$ – получение, физические свойства, применения // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8** (3), сс. 622 – 627 (2007).

- [10] V.V. Tishchenko, A. V. Kovalenko. Characterization of ZnSe nanocrystals grown by vapor phase epitaxy // *Fizika Nizkikh Temperatur*, **32** (12), pp. 1545-1550 (2006).
- [11] P Alivisatos. Colloidal quantum dots. From scaling laws to biological applications // *Pure Appl. Chem.*, **72** (1-2), pp. 3-9 (2000).
- [12] Yang Jiang, Xiand-Min Mend, Wing-Ching Yiu, Ji Liu, Jun-Xian Ding, Chun-Sing Lee, and Shuit-Tong Lee. Zinc Selenide Nanoribbons and Nanowires // *J. Phys. Chem. B*, (108), pp. 2784-2787 (2004).

A.V. Kovalenko¹, V.V. Tishenko²

Photoluminescence Quantum Dots ZnSe at High Excitation Level

*Dnipropetrovsk National University of name Olesya Gonchara,
72 Gagarina av., Dnipropetrovsk 49010, Ukraine, e-mail: koval@mail.dsu.dp.ua
* Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,
46 Nauki av., Kiev 03028, Ukraine e-mail: yvti@iop.kiev.ua*

This paper reports the application of scanning electron microscopy, x-ray diffraction and photoluminescence techniques for characterization of ZnSe quantum dots on GaAs (100) substrate grown by VPE. In ZnSe quantum dots with a bimodal size distribution of nanocrystals grown at high excitation level has been discover the phenomenon of spectral diffusion and PL band ($\lambda_{\text{rad.}} = 438$ nm), that is biexcitons in nanocrystals with $3,5 \div 4,0$ nm radius.

Key words: quantum dots, nanocrystals, biexciton, photoluminescence, ZnSe.