

Решеточная ИК-спектроскопия эпитаксиальных слоев $Zn_{1-x}Cd_xSe$, выращенных на подложке GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии

© Л.К. Водопьянов, С.П. Козырев, Ю.Г. Садофьев

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

E-mail: vodopian@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 1998 г.)

Представлены результаты впервые проведенных измерений спектров решеточного ИК-отражения пленок сплава $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ($x = 0-0.55; 1$), выращенных на подложке GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Из математического анализа экспериментальных спектров показано, что в излучаемой системе сплава $Zn_{1-x}Cd_xSe$ проявляется одномодовый характер перестройки колебательного спектра сплава с составом.

Возобновившийся в последнее время интерес к полупроводниковым сплавам (твердым растворам) связан с их широким использованием для создания квантово-размерных структур, включающих квантовые ямы, нити и точки. При создании таких структур возникает проблема правомерности переноса свойств объемного материала на тонкие слои. Обычно, без особых на то оснований предполагается, что эти свойства идентичны. Однако, например в [1], показано, что концентрационная перестройка фононного спектра пленок $ZnCdTe$ отличается от перестройки для объемных кристаллов тех же сплавов.

Для современных приложений, связанных с созданием интегральных оптико-электронных приборов, необходимо выращивать пленки соединений II–VI на подходящем для такой интеграции материале, например GaAs. Однако в этом случае из-за несоответствия решеточных параметров возникают упругие напряжения, изменяющие свойства пленок.

Представляет интерес изучение динамики кристаллической решетки пленок сплава $Zn_{1-x}Cd_xSe$. На основе тонких слоев этого сплава создавались и изучались структуры с квантовыми ямами [2] и квантовыми точками [3]. Однако свойства этого сплава (в отличие от других интенсивно изучаемых сплавов соединений II–VI) изучены весьма слабо. Имеется работа Брафмана [4], в которой исследовались спектры КР объемных кристаллов $Zn_{1-x}Cd_xSe$ и было высказано предположение об одномодовом характере перестройки колебательного спектра с составом сплава. Эти сплавы интересны еще и тем, что с изменением состава от ZnSe к CdSe происходит фазовый переход от кубической к гексагональной кристаллической структуре.

В литературе, насколько нам известно, отсутствуют работы по исследованию решеточных колебаний методами ИК-спектроскопии не только в эпитаксиальных слоях, но и в объемных кристаллах сплава $ZnCdSe$. В настоящей работе представлены первые результаты измерений решеточного отражения для эпитаксиальных

пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ($0 \leq x \leq 0.55$, $x = 1$), выращенных нами методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке GaAs. Проведен математический анализ экспериментальных спектров решеточного отражения структур пленка-на-подложке, определены дисперсионные параметры решеточных осцилляторов. Подтверждены предположения работы [4] об одномодовом характере решеточных спектров для этого сплава.

1. Выращивание пленок и измерения

Гетероэпитаксиальные слои $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ($0 \leq x \leq 0.55$, $x = 1$) на GaAs были выращены методом эпитаксии из молекулярных пучков на установке "Катунь", в которую были дополнительно вмонтированы ионный манометр для контроля интенсивности молекулярных пучков, электронный оже-спектрометр, а также установлены молекулярные источники с увеличенным объемом тигля для повышения однородности выращиваемых слоев. Предельное давление газов в установке составляло $1 \cdot 10^{-8}$ Па. Для контроля качества очистки поверхности подложки перед эпитаксией и особенностей зарождения и роста эпитаксиальных слоев использовался встроенный дифрактометр быстрых электронов.

Эпитаксия проводилась на компенсированных хромом подложках (100) GaAs с разориентацией 3° к направлению {110} испарением особо чистых (6N) элементов Zn, Cd и Se из индивидуальных молекулярных источников. Очистка поверхности подложки от слоя естественных окислов проводилась прогревом в вакууме при 580°C в отсутствие паров селена и цинка. После остывания подложки до температуры эпитаксиального наращивания ($280-320^\circ\text{C}$) подложка выдерживалась в парах цинка с эквивалентным давлением $3 \cdot 10^{-5}$ Па в течение 100 с для предотвращения образования химических соединений селена с галлием, избыток которого содержится на поверхности подложки GaAs вследствие неконгруэнтного испарения при прогреве в вакууме.

Образцы были выращены при отношении эквивалентных давлений молекулярного пучка Se к суммарному давлению пучков Zn и Cd, близком к 2, что обеспечило сосуществование на поверхности сверхструктуры, состоящей из смеси реконструкций (1×2) и $c(2 \times 2)$ и соответствующей условиям стехиометрического роста. При этом температура эпитаксии понижалась по мере повышения содержания Cd в выращиваемых пленках. Скорость роста поддерживалась равной $1 \mu\text{m}$ в час. Контроль состава выращенных эпитаксиальных слоев осуществлялся из соотношения интенсивностей ЛММ-линий оже-переходов Zn и Se, а также по положению линий краевого излучения в спектрах катодолуминесценции.

Спектры длинноволнового ИК-отражения регистрировались на лабораторной модели дифракционного ИК-спектрометра с оптико-акустическим приемником ОАП-5 в качестве детектора ИК-излучения со спектральным разрешением не хуже 1 cm^{-1} .

2. Результаты и обсуждение

Спектры решеточного ИК-отражения при 300 К для пленки ZnSe и для пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$ некоторых других составов на подложке GaAs представлены на рис. 1 и 2. Экспериментальные спектры решеточного отражения показаны тонкой линией, расчетные — утолщенной. Штриховой линией на рис. 1 представлен спектр отражения подложки GaAs. Из рисунка видно, что

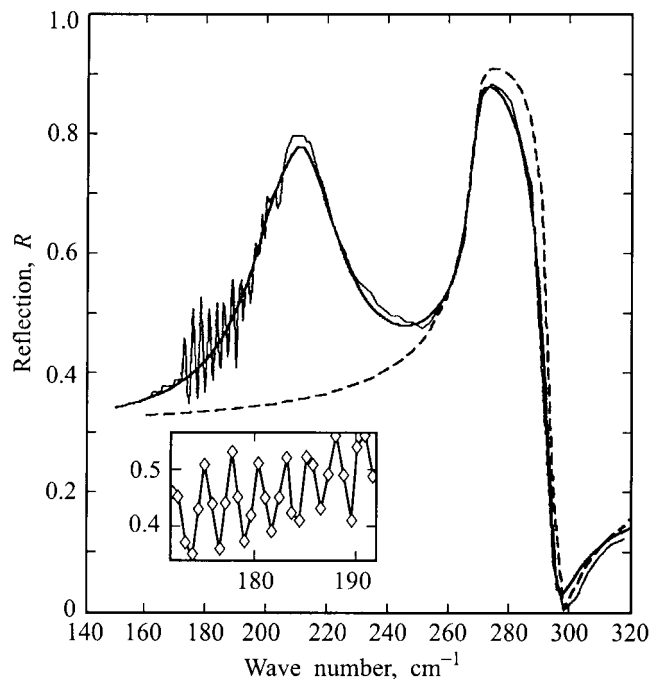


Рис. 1. Спектр решеточного ИК отражения эпитаксиальной пленки ZnSe на подложке GaAs. Экспериментальный спектр показан сплошной тонкой линией, рассчитанный — сплошной утолщенной линией. Штриховой линией показан спектр отражения подложки GaAs.

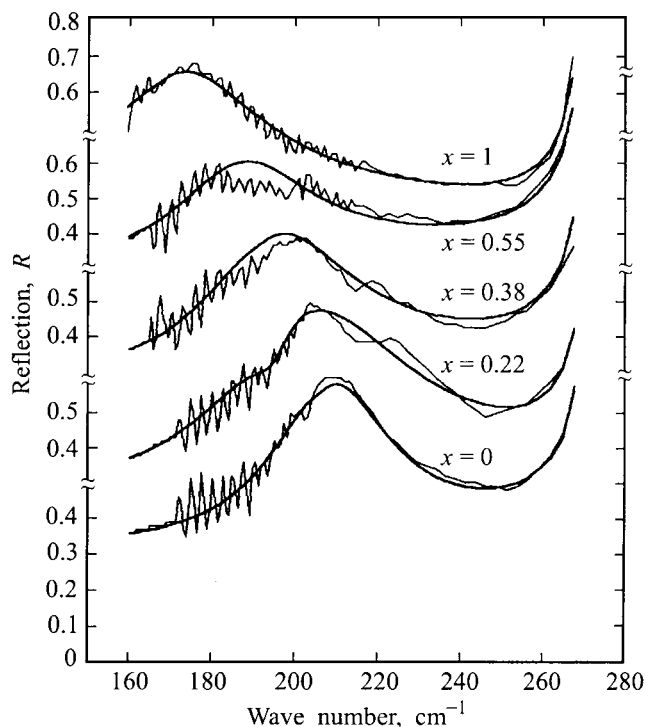


Рис. 2. Спектры решеточного отражения пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$ на GaAs. Экспериментальные спектры — сплошная тонкая линия, рассчитанные — сплошная утолщенная линия.

спектр отражения тонкой пленки относительно спектра отражения подложки напоминает кривую поглощения пленки. Для иллюстрации зависимости спектра отражения пленок от их состава на рис. 2 спектры отражения ограничены спектральной областью $160\text{--}270 \text{ cm}^{-1}$, исключаяющей подложку. На всех кривых отражения наблюдаются частые осцилляции, связанные с интерференцией на подложке GaAs толщиной $400\text{--}500 \mu\text{m}$. На врезке рис. 1 эти осцилляции вместе с экспериментальными точками показаны в увеличенном масштабе для шкалы волновых чисел. Шаг осцилляций составляет примерно 2.5 cm^{-1} (или $0.8 \mu\text{m}$). Показанные на вкладке экспериментальные точки демонстрируют также высокое спектральное разрешение прибора (лучше 1 cm^{-1}), с которым регистрировались спектры отражения. На рис. 2 показаны смещенные относительно друг друга по оси ординат спектры отражения пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$ для составов $x = 0; 0.22; 0.38; 0.55$ и 1. Пик полосы отражения для пленки ZnSe ($x = 0$) локализован на частоте 206 cm^{-1} , а для пленки CdSe ($x = 1$) на частоте 169 cm^{-1} . С увеличением концентрации Cd в пленках полоса решеточного отражения изменяет свою форму и положение, но почти не изменяет свою интенсивность. Для всех составов пленок вплоть до $x = 0.55$ мы не наблюдали расщепления пика решеточного отражения на два пика, локализованных вблизи частот, характерных для пленок ZnSe и CdSe. Такое поведение решеточного пика для пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$ в зависимости от состава

x характерно для одномодового типа перестройки фоновонного спектра кристаллического сплава. Но для более определенного заключения необходимо провести строгий математический анализ экспериментальных спектров отражения.

В нашем случае мы рассматриваем модельную структуру, образованную тонкой пленкой поверх объемной (полубесконечной) подложки в предположении однородности пленки по толщине. В рамках такой модельной структуры для пленки толщиной L с диэлектрической функцией $\varepsilon_f(\omega)$ и подложки с диэлектрической функцией $\varepsilon_s(\omega)$ при нормальном падении света амплитудный коэффициент отражения имеет вид [5]

$$r_{1fs}(\omega) = \frac{r_{1f}(\omega) + r_{fs}(\omega) \exp(i2\beta)}{1 + r_{1f}(\omega)r_{fs}(\omega) \exp(i2\beta)}, \quad (1)$$

где

$$r_{1f}(\omega) = \frac{1 - \sqrt{\varepsilon_f(\omega)}}{1 + \sqrt{\varepsilon_f(\omega)}}, \quad r_{fs}(\omega) = \frac{\sqrt{\varepsilon_f(\omega)} - \sqrt{\varepsilon_s(\omega)}}{\sqrt{\varepsilon_f(\omega)} + \sqrt{\varepsilon_s(\omega)}}$$

$$\text{и } \beta = \frac{2\pi L \sqrt{\varepsilon_f(\omega)}}{\lambda},$$

λ — длина волны. Коэффициент отражения $R(\omega) = |r_{1fs}(\omega)|^2$. Более подробное обсуждение особенностей спектров отражения тонких пленок на подложке в области решеточного отражения и их интерпретации было опубликовано в [6].

Диэлектрическая функция пленки $\varepsilon_f(\omega)$ рассматривалась в классической аддитивной форме

$$\varepsilon_f(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j \omega_{ij}^2}{\omega_{ij}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}. \quad (2)$$

При расчете коэффициента отражения $R(\omega)$ в формуле (2) варьировались частота j -ой ТО моды ω_{ij} , ее сила осциллятора S_j и параметр затухания γ_j . Из рис. 1 и 2 видно хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных спектров отражения.

Значения частот ТО моды для пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ разных составов представлены на рис. 3. Наблюдается почти линейное изменение частоты ω_i от состава x , что характерно для одномодовой системы сплавов. При интерпретации спектров решеточного отражения было замечено, что частоты ТО моды для пленок ZnSe разной толщины различные: для пленки с $L = 1.1 \mu\text{m}$ частота $\omega_i = 208 \text{ cm}^{-1}$ (на рис. 3 она помечена темным квадратиком), тогда как для пленки с $L = 2 \mu\text{m}$ она равна 206 cm^{-1} (белый квадратик). В идентичных условиях был измерен спектр отражения объемного кристалла ZnSe , для него $\omega_i = 206 \text{ cm}^{-1}$. Следовательно, для более тонкой пленки частота ТО моды превышает объемное значение на 2 cm^{-1} , и это не является ошибкой измерения, поскольку измерения проводились в идентичных условиях и спектральное разрешение было не хуже 1 cm^{-1} . Для состава $x = 0.14$ и толщины пленки

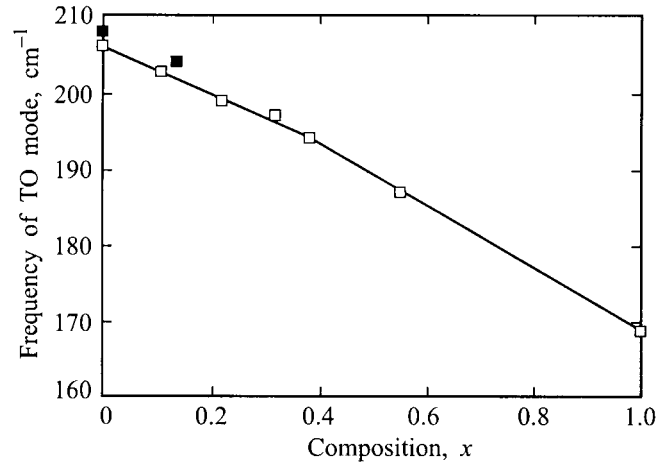


Рис. 3. Зависимость частот поперечных оптических фононов пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ от состава сплава x .

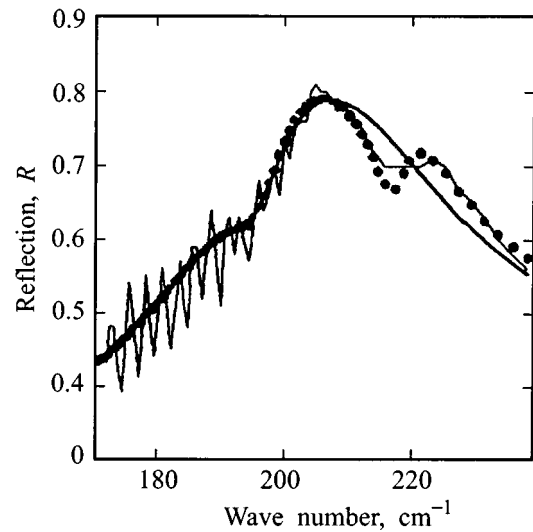


Рис. 4. Спектр решеточного отражения пленки $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ($x = 0.22$) и его интерпретация одноосцилляторной (сплошная линия) и двухосцилляторной (точки) моделью колебательного спектра сплава.

$L = 0.8 \mu\text{m}$, ω_i (на рис. 3 помечена темным квадратиком) тоже превышает интерполированное значение примерно на 2 cm^{-1} . О наблюдении аналогичного эффекта для пленок InGaSb на подложке GaAs ранее сообщалось в [7]. По-видимому, эффект объясняется влиянием упругих напряжений, возникающих из-за несогласованности решеточных параметров подложки и пленки, хотя для пары GaAs и ZnSe степень рассогласования очень низкая. В этой связи желательно было бы провести сравнение с объемным $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ различного состава. Как отмечалось выше, авторам не известны работы по изучению решеточного ИК-отражения на объемных кристаллах $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$.

Представленная на рис. 2 интерпретация кривых отражения является первым приближением, позволяющим судить об одно- или двухмодовом характере перестройки колебательного спектра сплава $Zn_{1-x}Cd_xSe$ с составом x . Однако для пленок с содержанием Cd от 0.22 до 0.38 структура решеточных колебаний $Zn_{1-x}Cd_xSe$ лучше моделируется двумя осцилляторами. Пример такой интерпретации для состава $x = 0.22$ представлен на рис. 4. Сплошной утолщенной линией показан расчетный спектр с одним решеточным осциллятором ($\omega_t = 199 \text{ cm}^{-1}$, $S = 3.5$, $\gamma_t = 10 \text{ cm}^{-1}$), а точками — с двумя осцилляторами ($\omega_t = 199$ и 218 cm^{-1} , $S = 3.4$ и 0.15 , $\gamma_t = 9$ и 6 cm^{-1}). Дополнительный слабый осциллятор с $\omega_t = 218 \text{ cm}^{-1}$ локализован на коротковолновой стороне основной полосы, и потому он не может быть связан с проявлением двухмодовости системы, так как по частоте далеко отстоит от CdSe-подобной моды (для CdSe $\omega_t = 169 \text{ cm}^{-1}$). Ранее тонкая структура в спектрах решеточного отражения наблюдалась нами в двухмодовой системе сплава $Cd_{1-x}Hg_xTe$ [8], где она связывалась с проявлением корреляций в пространственном распределении примесных атомов в сплаве. Вопрос о наличии такой структуры в одномодовой системе $Zn_{1-x}Cd_xSe$ требует дополнительных исследований, и в частности необходимы исследования на объемных кристаллах.

Наблюдаемый в настоящих измерениях одномодовый характер колебательных спектров сплава $Zn_{1-x}Cd_xSe$ представляется весьма необычным для полупроводниковых сплавов соединений II–VI. Современный критерий оценки характера перестройки колебательного спектра, основанный на высказанных в [9] соображениях и сформулированный в [10], предсказывает для сплава $Zn_{1-x}Cd_xSe$ двухмодовый тип перестройки. Суть критерия для реализации двухмодовой перестройки в сплаве $(AB)C$ заключается в том, чтобы колебательная энергия возмущения при замещении атома B на атом A превышала колебательную энергию взаимодействия в решетке бинарного соединения BC . Если BC — это CdSe, то критерий сводится к следующему соотношению:

$$\frac{|\Delta m|}{M} - \frac{3\Omega}{2\omega_t^2 + \omega_l^2} > 1,$$

где Δm — дефект массы при замещении Cd на Zn в CdSe, Ω — частота локальной моды Zn в CdSe, M — приведенная масса, ω_t и ω_l — частоты поперечной и продольной мод для CdSe. Подстановка соответствующих параметров показывает, что выполняется критерий двухмодовости, но из эксперимента следует, что система сплавов $Zn_{1-x}Cd_xSe$ одномодовая.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 97-02-16791).

Список литературы

- [1] D. Olegro, P. Raccach, J. Faurie. Phys. Rev. **B33**, 6, 3819 (1986).
- [2] P. Gingo, M. De Vittorio, R. Rinald, R. Cingolani. Phys. Rev. **B54**, 23, 16 934 (1996).
- [3] M. Strassberg, V. Kutzer, U. Pohl, A. Hoffman, I. Broser, N.N. Ledentzov, D. Bimberg, A. Rosenauer, U. Fischer, D. Gerthsen, I.L. Krestikov, M.V. Maximov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov. Appl. Phys. Lett. **72**, 8, 942 (1998).
- [4] O. Brafman. Solid State Commun. **11**, 447 (1972).
- [5] H.W. Verleur. JOSA **58**, 1356 (1968).
- [6] С.П. Козырев. ФТТ **36**, 10, 3008 (1994).
- [7] M. Macler, Z. Feng, S. Perkowitz. Phys. Rev. **B46**, 11, 6902 (1992).
- [8] С.П. Козырев, В.Н. Пырков, Л.К. Водопьянов. ФТТ **34**, 8, 2372 (1992).
- [9] Y. Onodera, Y. Toyozawa. J. Phys. Soc. Jpn. **24**, 341 (1968).
- [10] J. Dow, W. Packard, H. Blackstead, D. Jenkins. Dynamical properties of solids: Phonon Physics / Ed. by G. Hortoy. **7**, 349 (1995).