

05:06:07

Диэлектрическая функция твердых растворов GaPAs в области колебательного поглощения

© А.В. Гончаренко,¹ О.С. Горя,² Н.Л. Дмитрук, А.А. Михайлик,³ В.Р. Романюк¹¹ Институт физики полупроводников НАН Украины, 03028 Киев, Украина² Государственный университет Молдавии, MD 2009 Кишинев, Молдавия³ Институт проблем материаловедения НАН Украины, 03142 Киев, Украина
e-mail: avg@isp.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 27 июля 2000 г. В окончательной редакции 19 февраля 2000 г.)

Основываясь на спектрах ИК пропускания, отражения, нарушенного полного внутреннего отражения и комбинационного рассеяния света, проведена апробация различных моделей диэлектрической функции твердых растворов GaPAs. Показано, что использование моделей, учитывающих различие времен поперечной и продольной колебательной релаксации, а также распределение ТО-фононов по частоте, позволяет с разумной точностью описать экспериментальные спектры.

Введение

Твердые растворы, в которых в зависимости от состава меняется постоянная кристаллической решетки (GaPAs, InGaAs и т. п.), помимо типичных задач инженерии зонной структуры широко используются в гетероструктурах как переходные (буферные) слои для бездислокационного согласования эпитаксиальных пленок с сильно различающимися постоянными решетки. Постоянные решетки GaAs и GaP — компонент твердых растворов GaPAs различаются на 3.6% [1]. Механические напряжения кристаллической решетки, как известно, приводят к сдвигу частот ее поперечных (TO) и продольных (LO) оптических фононов [2,3]. Присутствие дислокаций и других дефектов, вызванных релаксацией механических напряжений, преимущественно ухудшает электрические и оптические параметры системы. Но даже в отсутствие механических напряжений и дислокаций для кристаллической решетки твердых растворов характерно так называемое атомное разупорядочение. Это означает, что число координаций, которые в сопоставимых соотношениях реализуется для ближайшего окружения атомов, может достигать трех-четырёх. Прямые эффективные экспериментальные методы исследования локальных неоднородностей в структуре твердых растворов находятся сейчас в стадии развития. Главными проблемами остаются характер размещения замещающих атомов (степень упорядочения) и искажения решетки. Некоторые представления о сложном характере структурных преобразований в твердых растворах GaPAs, о роли и механизмах влияния технологических условий можно получить из работы [4]. Сложная структура твердых растворов вызывает определенные проблемы при моделировании их макроскопической диэлектрической функции, необходимой для интерпретации оптических спектров.

Уширение полосы оптического возбуждения (экситона, поляритона, фонона) часто наблюдается в спектрах фотолюминесценции, пропускания и комбинационного рассеяния света (КРС) твердых тел. В большинстве случаев его качественно объясняют структурным несовершенством лабораторных образцов [5–7], природных объектов [8] или разупорядочением, искусственно внесенным внешним воздействием [9,10]. При анализе экспериментальных результатов следует учитывать как причины уширения полос возбуждений, связанные с аппаратной функцией прибора или флуктуациями толщин тонких слоев, так и физические причины такого уширения, в частности уменьшение времени релаксации (рост затухания) возбуждений и распределение некоторых микрохарактеристик среды на тех характерных расстояниях или за то характерное время, при которых производится и усреднение этих характеристик. Отметим, что в данном случае на результаты существенное влияние может иметь глубина проникновения (или глубина локализации) света в исследуемой среде (см., например, [11,12]).

Для GaAs и GaP существует полная система твердых растворов $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$. Его исходные компоненты (GaAs и GaP) — полярные кубические кристаллы со структурой цинковой обманки и двумя атомами в элементарной ячейке, характеризуются одним дипольно-активным инфракрасным (ИК) колебанием. Величина затухания этого колебания составляет $\Gamma_T = 2.6 \text{ см}^{-1}$ для GaAs и $\Gamma_T = 1.1–1.3 \text{ см}^{-1}$ для GaP при комнатной температуре [13,14]. В области оптических фононных колебаний твердый раствор GaPAs проявляет двухмодовое поведение; при этом параметры диэлектрической функции хорошо описываются модифицированной моделью изомещений элементов [15]. В работе [16] при изучении оптических свойств сверхрешеток типа GaAs/GaPAs получено хорошее согласование оптических спектров ИК отражения и нарушенного полного внутреннего отраже-

ния (НПВО) в области остаточных лучей GaAs компоненты твердого раствора, а полоса связанного с GaP-подобным колебанием объемного и поверхностного фононного поляритона сильно уширена. Предполагают, что параметры затухания оптических фононных колебаний в твердых растворах больше объемных значений из-за атомного разупорядочения. Кроме того, наблюдается их концентрационная зависимость [17–20], приблизительно пропорциональная концентрационной дисперсии $(\Delta x)^2 = x(1-x)$ [21].

В [22] оптические свойства твердых растворов GaPAs описывают кластерной моделью, которая дает 8 ИК-активных оптических фононных колебаний. Из подгонки экспериментальных спектров отражения получено, что GaP-подобные моды имеют $\Gamma_j = 0.02\omega_{Tj} \approx 7.3 \text{ cm}^{-1}$, а GaAs-подобные — $\Gamma_j = (0.03 - 0.05)\omega_{Tj} \approx 8.1 - 13.5 \text{ cm}^{-1}$. Такое же количество LO-пиков следовало бы ожидать и в спектрах КРС этих смешанных кристаллов. Но экспериментальные результаты [3,23] и наши измерения демонстрируют возбуждение только одного LO-фонона в области остаточных лучей фосфида галлия и одного в области остаточных лучей арсенида галлия. Это типичное двухмодовое поведение твердого раствора, которое хорошо описывается моделью изомещений элементов [15]. В то же время следует отметить, что в [24] аналогичный кластерный подход дает хорошие результаты при расчете методом функций Грина плотности фононных состояний HgCdTe при разных температурах.

Методами когерентной антистоксовой рамановской спектроскопии с временным разрешением ($TR - CARS$) и спектроскопии КРС можно изучать релаксацию (время жизни τ) фононов непосредственно или через ширину полосы возбуждения как $\tau = (2\pi c\Gamma)^{-1}$ [25]. Но следует отметить, что релаксация TO-фононов исследована этими методами значительно меньше, чем LO-фононов.

Анализируя форму TO- и LO-полос GaP, полученных в результате измерения ИК-спектров отражения и КРС, в работах [14,26] отмечают, что пик в $\text{Im}[\varepsilon(\omega)]$ (на частоте TO-фонона) сильно асимметричный и уширенный в сторону низких частот, тогда как пик в $\text{Im}[-1/\varepsilon(\omega)]$ (на частоте LO-фонона) узкий и симметричный. В работе [14] предполагается, что причиной такого асимметричного уширения полосы GaP является сильное взаимодействие с TO-колебанием ($\omega_{TO} = 366 \text{ cm}^{-1}$) близко расположенной комбинированной полосы поглощения $TA(X) + LA(X) = 357 \text{ cm}^{-1}$ (при $T = 300 \text{ K}$), и вводится частотно-зависимая функция затухания $\Gamma(\omega)$.

Рассматривая смешанные кристаллы (твердые растворы), различают два случая [27]: 1) концентрация примесей мала и хорошо работает приближение изолированных примесных атомов, 2) разупорядоченные системы, в которых концентрация замещающих примесей достаточно высока. Разупорядоченная решетка может формироваться множеством различных путей. Весь набор реализаций такой решетки приводит к статистическому распределению параметров ее фононных колебаний.

Исследования твердого раствора AlGaAs показали, что случайное распределение Al и Ga в катионной подрешетке разрушает трансляционную симметрию на атомном уровне, что приводит к уменьшению корреляционной длины ($\sim 1 \text{ nm}$) и проявляется как уширение и асимметрия полосы LO-фонона в спектре КРС [28]. Поэтому в тройных соединениях, в которых атомы компонент распределены случайно, на время жизни фононов влияет как спонтанный ангармонический распад на низкоэнергетичные фононы (τ_{decay}), так и упругое рассеяние на изотопическом разупорядочении (τ_{disorder}). Как показывают результаты [23], роль последнего механизма возрастает при увеличении концентрации примеси.

В процессе выращивания многослойных структур возможны различные процессы (например, взаимная диффузия компонент, формирование переходных слоев, шероховатость интерфейсов, механические напряжения в слоях гетеросистемы), которые влияют на качество слоев твердого раствора и соответственно на оптические и диэлектрические свойства структур. Чтобы изучить роль определенных факторов, возникающих в многослойных структурах, в этой работе исследуются оптические свойства однослойных эпитаксиальных пленок GaPAs, выращенных на подложке из арсенида галлия. Целью работы была апробация моделей функции диэлектрической проницаемости твердого раствора GaPAs в области фундаментальных решеточных колебаний как без, так и с использованием непрерывного распределения частоты поперечного оптического фонона.

Модельные приближения

Чтобы описать в оптической фононной области диэлектрический отклик кристалла, имеющего N ИК-активных осцилляторов, чаще всего используют модель невзаимодействующих (гармонических) лоренцевых осцилляторов [29]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{4\pi\rho_j\omega_{Tj}^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j}, \quad (1)$$

где ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость; $4\pi\rho_j$, ω_{Tj} , Γ_j — сила, частота и параметр затухания j -й поперечной моды соответственно; диэлектрический отклик кристаллов GaAs и GaP в ИК-области хорошо описывается моделью (1) [13].

Важным обобщением (1) является четырехпараметрическая полуквантовая (или факторизованная) модель [30], которая может учитывать различие в затухании поперечных и продольных оптических фононов,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{Lj}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{Lj}}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{Tj}}. \quad (2)$$

Здесь каждый j -й осциллятор характеризуют 4 параметра: частоты поперечных и продольных оптических

колебаний ω_{Tj} , ω_{Lj} и их затухания Γ_{Tj} , Γ_{Lj} (в общем случае $\Gamma_{Tj} \neq \Gamma_{Lj}$). В [31] для GaP получено, что $\Gamma_{TO} = \Gamma_{LO} = 1.3 \text{ cm}^{-1}$. Рассматривая с помощью этой модели оптические свойства твердого раствора AlGaAs, в [17] получили, что $\Gamma_{Lj} < \Gamma_{Tj}$, причем Γ_{Tj} возрастает при уменьшении содержания соответствующей компоненты.

Поперечные и продольные оптические фононы в чистых бинарных компонентах твердого раствора GaPAs имеют различное время жизни. Так, при $T = 300 \text{ K}$ получено, что для GaAs $\tau_{LO} = 3.5 \text{ ps}$ [32], $\tau_{TO} = 1.4 \text{ ps}$ [33], для GaP $\tau_{LO} = 9 \text{ ps}$ [25] и 4.24 ps [23], $\tau_{TO} < 0.1 \text{ ps}$ [34], для GaP-подобной TO -моды в GaP_{0.9}As_{0.1} $\tau_{TO} = 3.86 \text{ ps}$ [23]. Из этих данных видно, что TO -колебание GaP имеет очень малое время жизни, что объясняют сильным ангармонизмом Ga–P колебаний как в чистом объемном кристалле [35], так и в твердом растворе GaPAs [18]. Анализируя приведенные времена жизни TO - и LO -фононов и учитывая, что они имеют различные каналы распада, существенно отметить, что имеет смысл использование факторизованной модели диэлектрической функции (2). Учет разного затухания TO - и LO -колебаний по этой модели позволяет получить асимметричный пик в $\text{Im}[\varepsilon(\omega)]$. Но, как мы увидим далее, этого недостаточно для удовлетворительного согласования экспериментальных спектров отражения эпитаксиальных пленок GaP_xAs_{1-x} с расчетом в широком диапазоне x .

Тройные полупроводниковые соединения $A_xB_{1-x}C$ формируются как смесь в определенной пропорции бинарных компонент AC и BC . Образуется макроднородная кристаллическая решетка с дефектами замещения, когда ионы As замещаются ионами P. Распределение атомов фосфора в решетке случайное, а ближайшее окружение атомов в твердом растворе не обязательно сводится к одной-двум конфигурациям, соотношение и изменение которых однозначно связаны с составом. Неупорядоченность структуры, вызывающая неэквивалентность ближайшего окружения атомов или молекул, определяет вероятностную природу всех микрохарактеристик и статистическую суть экспериментально измеряемых величин. В спектроскопии это приводит к неоднородному, флуктуационному, уширению полос, т. е. к уширению, вызванному тем, что каждая полоса спектра формируется как результат суперпозиции очень большого числа несколько смещенных одна относительно другой индивидуальных полос. Если толщина пленки на подложке больше критической, то в пленке может быть распределение напряжений по толщине вследствие их релаксации. Поскольку оптические методы диагностики являются преимущественно интегральными, то результат будет определяться усредненными микроскопическими характеристиками. Отметим, что глубина проникновения зондирующего излучения в ИК отражении существенно больше, чем в КРС. В то же время метод НПВО с возбуждением поверхностных волн позволяет

уменьшить и изменять глубину проникновения света путем изменения его угла падения на образец [12].

Влияние неупорядоченности структуры или вариации некоторого параметра относительно среднего значения на вид функции комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ и оптические спектры твердых тел рассмотрено, например, в [8,36,37]. В общем случае контур неоднородно уширенной полосы зависит от характера распределения этого параметра. Если предположить, что количество осцилляторов каждого вида подчиняется гауссовому распределению по переменной резонансной частоте, то дисперсионное уравнение для комплексной диэлектрической проницаемости записывается как свертка лоренцевой и гауссовой функций [36]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \frac{4\pi\rho_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp[-(\omega' - \omega_j^2)/(2\sigma_j^2)]}{\omega'^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j} d\omega'. \quad (3)$$

В первом приближении будем считать, что сила осциллятора $4\pi\rho_j$ не зависит от ω' , а ширина распределения σ_j , естественно, изменяется от одного типа осцилляторов к другому. Негауссов вклад будем считать несущественным.

Естественно, что реальные флуктуации колебательных частот в кристаллических твердых телах должны быть ограничены узкими спектральными интервалами. Представление о гауссовом распределении значений микрохарактеристик довольно часто используется при описании диэлектрических свойств неупорядоченных сред. Уравнение (3) охватывает любые практически реализуемые вариации степени случайного разупорядочения. Так, подобный подход был использован для интерпретации ИК спектров отражения приповерхностного слоя SiC [37]. Можно ожидать, что оно будет справедливым и для других классов конденсированных неупорядоченных сред — твердых растворов, некристаллических полупроводников, полимерных расплавов и т. д.

Образцы и процедура измерения

Эпитаксиальные пленки GaP_xAs_{1-x} были выращены на подложке GaAs методом газофазной эпитаксии в хлоридной системе [38]. В качестве подложки использовались монокристаллы GaAs (001), как нелегированные, так и легированные, толщиной около 0.4 mm. Из измерений спектра отражения со стороны подложки в области плазменного минимума определены плазменная частота ω_p и коэффициент затухания плазмонов γ_p в подложке. Как источники компонент при выращивании пленки GaPAs использовались нелегированные (высокоомные) монокристаллы GaAs и GaP n -типа ($n \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Скорость роста пленки составляла 2–5 Å/s. Из спектров фотолуминесценции определено, что реальный состав

Технологические параметры эпитаксиальных пленок $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$, выращенных на подложке GaAs

Образец	x	$d, \mu\text{m}$	ω_p подложки, cm^{-1}
1	0.02	2.3	~ 10
2	0.15	1.62	450
3	0.24	1.3	~ 10
4	0.24	1.8	430
5	0.26	1.4	~ 10
6	0.31	1.5	150

может отличаться от технологически запрограммированного не более чем на $\Delta x = \pm 0.05$. Отметим, что, по нашим оценкам, $\Delta x = \pm 0.05$ приведет к неопределенности частоты поперечного оптического фонона не более чем на $\Delta\omega_T = \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Толщины эпитаксиальных слоев (см. таблицу) значительно превышают критическую толщину для такой системы (примерно 250 \AA [1]), поэтому напряжения не должны существенно влиять на ее свойства.

Спектры почти нормального ИК-отражения R_{NIR} (угол падения света на плоскость образца 16.5°) и пропускания T при нормальном падении света измерялись на решеточном спектрометре КСДИ-82 с оптико-акустическим приемником при спектральной ширине щели, не превышающей 1.5 cm^{-1} . Спектры НПВО R_p в p -поляризованном свете измерялись в геометрии Отто [39], когда между образцом и полуцилиндром (использован полуцилиндр из CsI, показатель преломления $n = 1.71$, критический угол $\varphi_{cr} = 36^\circ$) с помощью калиброванных прокладок образуется вакуумный зазор d_{gap} . Спектры КРС измерялись в геометрии рассеяния "назад" при угле падения возбуждающего излучения (Ar лазер, $\lambda = 488 \text{ nm}$), близком к брестерскому. Все измерения проведены при комнатной температуре.

Для определения параметров образцов решалась обратная задача спектроскопии. Спектры отражения, пропускания и НПВО рассчитывались, используя матричный формализм [40] с учетом аппаратной функции соответствующих приставок отражения. Диэлектрическая проницаемость подложки рассчитывалась по формуле (1) с учетом (при необходимости) вклада свободных носителей, а эпитаксиальной пленки — по (2) или (3) с учетом двух типов осцилляторов — GaAs- и GaP-подобного. Далее мы придерживаемся, что индекс $j = 1$ относится к GaAs-подобной моде и $j = 2$ — к GaP-подобной моде в твердом растворе GaPAs. Оптические параметры объемных кристаллов GaAs и GaP взяты из [13].

Исследуемые пленки GaPAs тестировались также с помощью рентгеновской дифрактометрии. Дифракционная картина записывалась на порошковом дифрактометре ДРОН-УМ1 (CuK_α -излучение). Проведено $2\Theta-\Theta$ сканирование 002_{GaAs} и 004_{GaAs} отражения.

Результаты и обсуждение

В угловом распределении интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения для 004_{GaAs} и 002_{GaAs} и рефлексов отражения наблюдается по два дополнительных пика (рис. 1). Первый из них на 67° (32.2°) соответствует кристаллической решетке $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ при соответствующем x . Анализ уширения 002 и 004 пиков твердого раствора, согласно [41], показывает, что в эпитаксиальной пленке $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ поля микронапряжений незначительны. Второй пик, в области более низких углов, имеет на несколько порядков меньшую интенсивность, сильно уширен (примерно $60-70^\circ$ в 004_{GaAs} и $29^\circ - 33^\circ$ в 002_{GaAs} отражении) и может возникать из-за существования в пленке кристаллитов малых размеров. Однако природа этого пика до конца неясна. Можно предположить, что действительно имеет место образование доменов и субдоменов различной ориентации и некоторые виды анизотропии смещений, которые понижают общую симметрию структуры (см., например, [4]).

Особенность исследуемой системы, которая сказывается на результатах оптических измерений, состоит в том, что подложкой и одной из компонент эпитаксиальной пленки является арсенид галлия. Области TO -, LO -расщепления GaAs подложки и пленки накладываются, причем у GaAs-компоненты твердого раствора она уже. Отражение в области остаточных лучей GaAs будет усиливаться сигналом от подложки, поскольку свет частично проникает сквозь пленку. А в спектрах пропускания такой пленки на легированной GaAs подложке в области ее остаточных лучей ($240-320 \text{ cm}^{-1}$) будет область непрозрачности из-за большой толщины подложки. Оценки показывают, что подложка из GaAs типичной толщины 0.5 mm будет прозрачной в области GaP остаточных лучей при легировании $n \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, что соответствует $\omega_p \leq 30 \text{ cm}^{-1}$. Влияние подложки является причиной, по которой из спектров ИК отражения или пропускания мы можем надежно определить параметры только Ga-P колебания. Аналогичная ситуация для

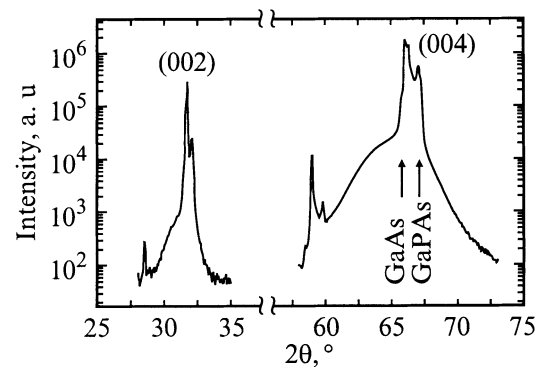


Рис. 1. Экспериментальные угловые зависимости интенсивности дифракции рентгеновских (CuK_α) лучей в области 002_{GaAs} и 004_{GaAs} отражения для образца 6.

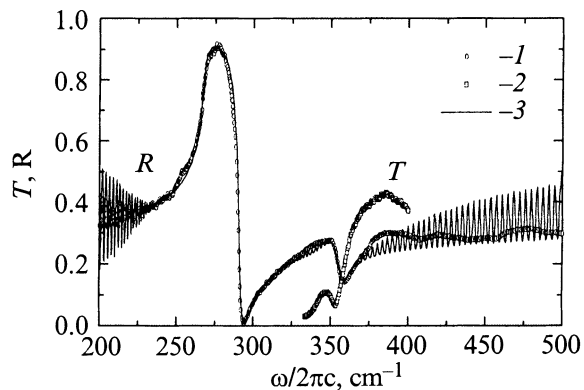


Рис. 2. Экспериментальные спектры ИК отражения ($\varphi = 16.5^\circ$) (1) и пропускания (2) образца 1. 3 — расчет спектра отражения с использованием диэлектрической проницаемости пленки GaPAs по модели (2).

GaAs/AlAs сверхрешеток на подложке из GaAs детально проанализирована в работе [42].

На рис. 2 приведены спектры отражения и пропускания эпитаксиальной пленки GaP_{0.02}As_{0.98} (образец 1). Содержание фосфора в этом образце очень низкое, поэтому атомы фосфора можно рассматривать как примесные атомы в GaAs матрице, которые не взаимодействуют между собой. В работе [18] установлено, что при значениях $x \leq 0.03$ частота и ширина полосы не зависят от концентрации. Такое Ga–P колебание известно как локальное [43], амплитуда которого убывает в пространстве на расстояниях порядка нескольких постоянных кристаллической решетки. В спектре отражения кроме четкой полосы в области остаточных лучей GaAs присутствует полоса, вызванная осциллятором в области GaP компоненты. Поскольку подложка прозрачна для ИК излучения выше 330 cm^{-1} , то мы определили непосредственно из спектра пропускания, что поперечная частота этих локальных Ga–P колебаний $\omega_{Tj}^{\text{loc}} = 353.3 \text{ cm}^{-1}$. Используя факторизованную модель диэлектрической проницаемости (2), удастся получить лучшее согласование эксперимента с расчетом, чем при использовании модели невзаимодействующих гармонических осцилляторов (1). При этом получено: $\Gamma_{T2} = 8.3 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{L2} = 6.5 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{L\text{loc}} = 354.9 \text{ cm}^{-1}$. Итак, тот результат, что $\Gamma_L < \Gamma_T$ для локализованных колебаний невзаимодействующих между собой атомов P в GaAs матрице, подобен результатам [25,34] для чистого объемного GaP в том, что $\tau_{LO} > \tau_{TO}$. Слабая структура в экспериментальном спектре отражения в диапазоне $380\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ вызвана вкладом в диэлектрическую проницаемость подложки комбинированных (двухфонных) процессов поглощения [13], которые не учитываются используемыми здесь моделями.

Образцы с более высоким содержанием фосфора в пленке твердого раствора имеют ширину полосы GaP фонона в спектрах отражения, соответствующую $\Gamma_T \approx 11\text{--}13 \text{ cm}^{-1}$ (хотя, отметим, для объемного GaP

$\Gamma_T \approx 1.1\text{--}1.3 \text{ cm}^{-1}$ [14,31]). Процедура подгонки таких спектров отражения с использованием факторизованной модели (2) не дает устойчивого и однозначного решения. Очевидно, при большом содержании фосфора в кристаллической решетке существенными становятся P–P взаимодействие и микрофлуктуации x по объему образца. Чтобы подгонка дала физический результат, значения ω_T , ω_L необходимо получить из независимого эксперимента. Кроме того, анализ применения модели (2) в [30,41] показывает, что различие между Γ_T и Γ_L четко фиксируется, если расщепление $\omega_{Lj} - \omega_{Tj}$ значительно больше, чем Γ_{Tj} , Γ_{Lj} . Поэтому мы подгоняли параметры ω_{T1} , $4\pi\rho_1$, σ_1 , ω_{T2} , $4\pi\rho_2$, и σ_2 модели (3), которые задают диэлектрический отклик эпитаксиальной пленки GaPAs при фиксированных параметрах затухания индивидуальных GaAs- и GaP-осцилляторов $\Gamma_{T1} = 2.6 \text{ cm}^{-1}$ и $\Gamma_{T2} = 2.0 \text{ cm}^{-1}$ соответственно. Эти значения получены нами из измерений отражения в области остаточных лучей нелегированных пластин GaAs и GaP (толщиной около 5 nm) и хорошо согласуются с данными работы [13].

На рис. 3 представлены типичные спектры отражения, пропускания, НПВО и КРС эпитаксиальных пленок GaPAs на подложке GaAs. Как и в предыдущем случае очень малых x , в спектре отражения (рис. 3,а) проявятся две интенсивные полосы отражения: одна, более интенсивная, в области остаточных лучей GaAs, вторая — в области GaP. Поскольку на частотах ниже плазменной легированная подложка становится непрозрачной и хорошо отражающей, то в прозрачной пленке возможно существование интерференционных мод (минимум на 125 cm^{-1}). На рис. 3,б представлен спектр НПВО в p -поляризованном свете. Этот метод позволяет возбуждать поверхностные волны, которые распространяются вдоль поверхности и локализованы вблизи интерфейса на расстояниях порядка длины волны в среде. В многослойных структурах могут существовать и возбуждаться в НПВО поверхностные фонон-поляритонные, смешанные плазмо-фононные и волноводные моды [16], которые чувствительны к параметрам фононов среды. GaAs-подобная поверхностная фонон-поляритонная мода (на частоте около 280 cm^{-1}) имеет значительно меньшую полуширину, чем GaP-подобная мода (на частоте около 360 cm^{-1}). На рисунке представлены также соответствующие теоретические спектры, где диэлектрическая функция рассчитывалась по модели (3). Как видим, соответствующий расчет хорошо описывает спектры отражения в областях остаточных лучей обеих компонент твердого раствора. На рис. 3,с представлен спектр пропускания одного из исследуемых образцов, выращенного на нелегированной подложке GaAs. Пропускание такой системы определяется в основном пропусканием значительно более толстой подложки, которая в области остаточных лучей $240\text{--}320 \text{ cm}^{-1}$ непрозрачна. На более высоких частотах проявляются также комбинированные полосы поглощения, которые мы идентифицировали согласно [13]. В то

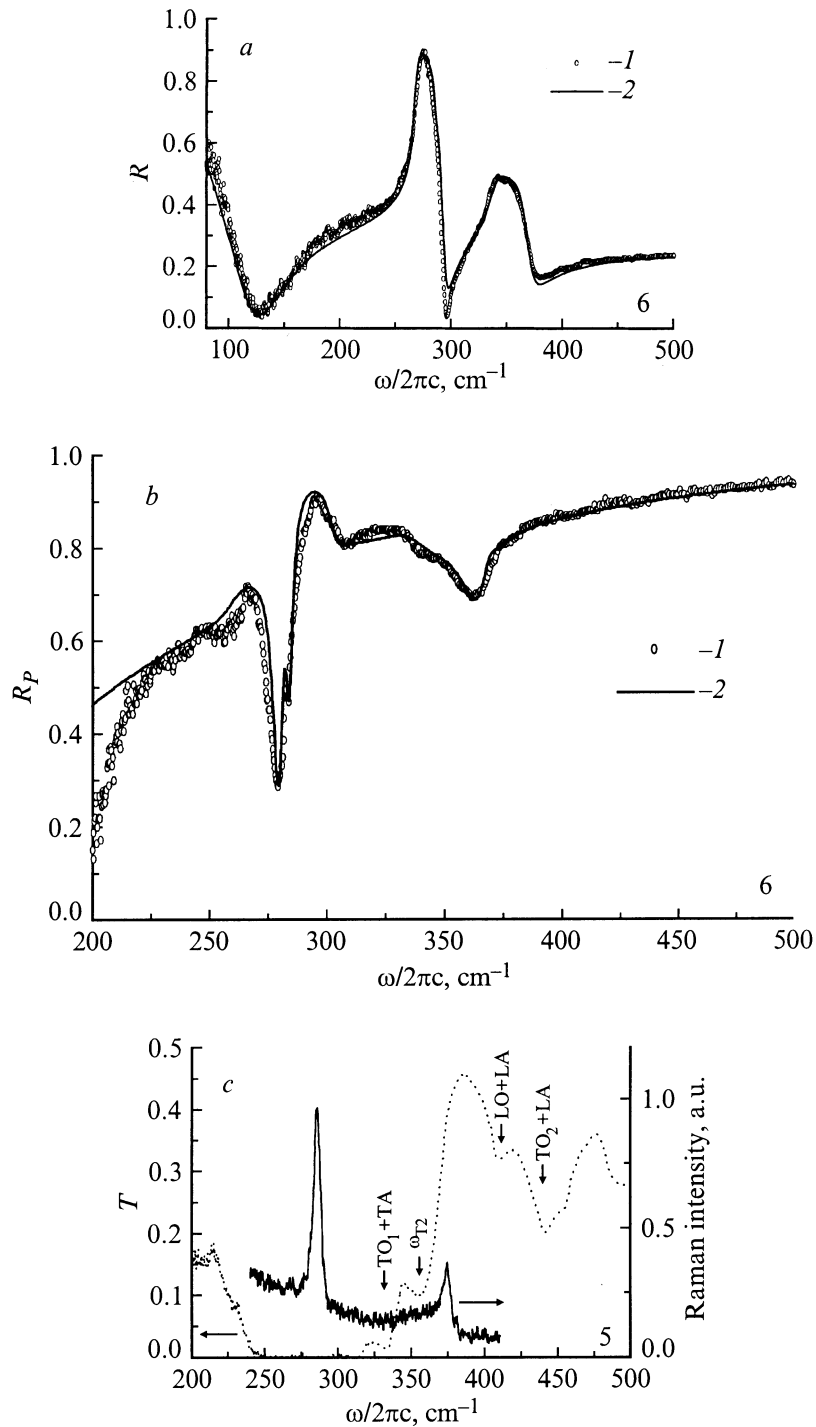


Рис. 3. Спектры ИК отражения ($\varphi = 16.5^\circ$) (a), НПВО ($\varphi = 41^\circ$, $d_{\text{gap}} = 17 \mu\text{m}$) (b) образца 6, пропускания и КРС (c) образца 5: эксперимент (1) и расчет (2). В спектре пропускания стрелками обозначены также (согласно [13]) полосы двухфононного поглощения подложкой GaAs, на которой выращена эпитаксиальная пленка.

же время GaP-подобное TO -колебание в твердом растворе ($\omega_T = 355.5 \text{cm}^{-1}$) попадает в область прозрачности между такими полосами и четко наблюдается. В спектре КРС этого образца, представленного на том же рисунке, возбуждаются только две LO -моды — по одной в области остаточных лучей каждой из компо-

нент твердого раствора. Исследования формы полосы возбуждения GaP-подобного LO -фона методом КРС в [23] показали, что в чистом GaP она симметрична, а в твердом растворе становится асимметричной, все более искажаясь при уменьшении содержания фосфора в GaPAs. Асимметрия GaP-подобной полосы больше, чем

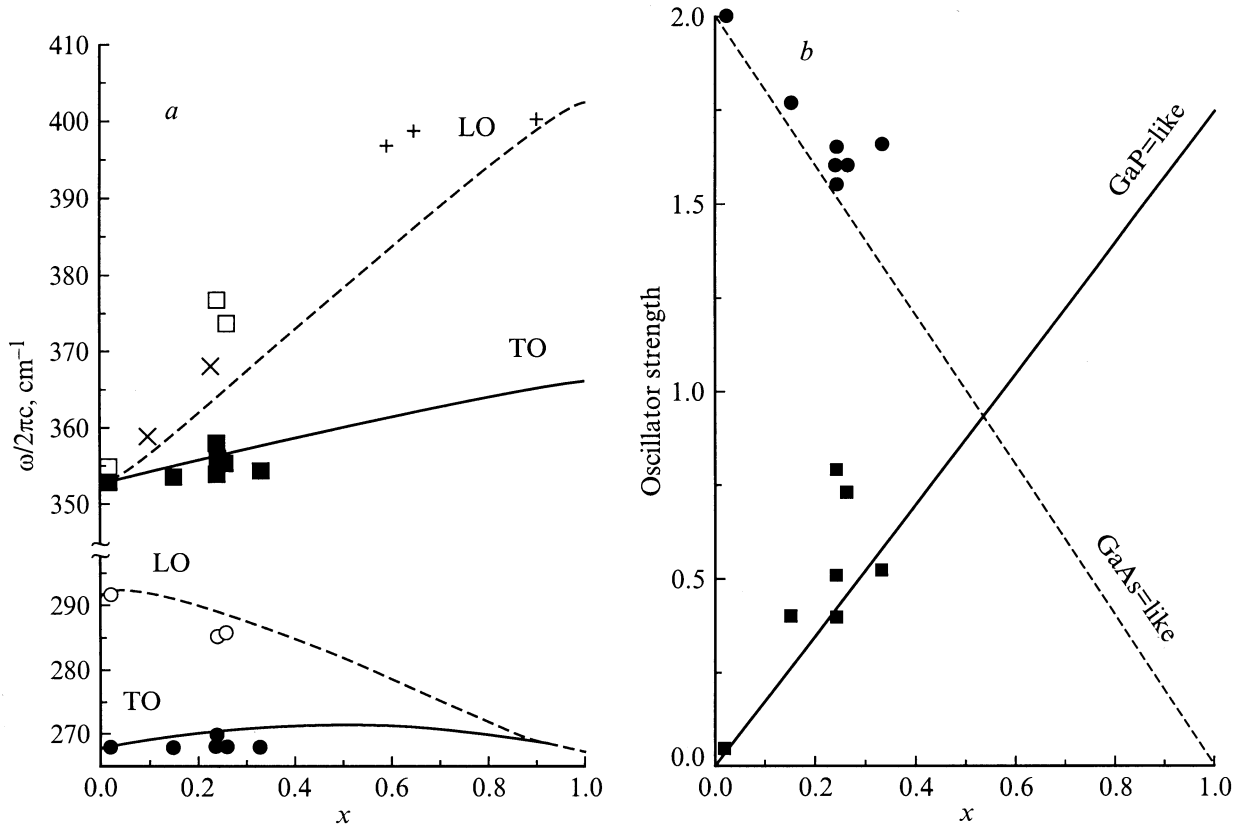


Рис. 4. Рассчитанные по модели изомещений (сплошные и штриховые кривые) и экспериментальные зависимости от содержания фосфора x в твердом растворе $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ частот продольных (LO) (\circ , \square) и поперечных (TO) (\bullet , \blacksquare) оптических фононов (a) и сил осцилляторов $4\pi\rho_1$, $4\pi\rho_2$ (b) для GaAs и GaP компонент твердого раствора, соответственно. Приведены также экспериментальные значения ω_{L2} , полученные в работах [3,23] (+, \times).

у GaAs-подобной. При изучении влияния механических напряжений на фоннный спектр GaPAs в [3] из спектров КРС получено, что в напряженных слоях GaPAs больше деформируются Ga–As связи, чем Ga–P.

Итак, применив подгоночную процедуру к спектрам почти нормального отражения и НПВО, получены параметры ω_{T1} , $4\pi\rho_1$, σ_1 , ω_{T2} , $4\pi\rho_2$, σ_2 для GgAs- и GaP-подобных оптических фоннных колебаний в твердом растворе $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ при содержании фосфора в пределах $0.02 \leq x \leq 0.31$. Частоты поперечных колебаний и силы осцилляторов компонент представлены на рис. 4 вместе с расчетом этих же параметров по модели изомещений элементов [15]. По указанной выше причине мы не можем говорить об изменении ω_{T1} в зависимости от x , тогда как полученные значения ω_{T2} для большинства образцов лежат несколько ниже (примерно на $1-2 \text{ cm}^{-1}$) расчетных. В модели изомещений элементов предполагается, что сила осциллятора в двухмодовом твердом растворе линейно зависит от содержания этой компоненты $4\pi\rho_j(x) = x4\pi\rho_{0j}$, где $4\pi\rho_{0j}$ — соответствующее значение для объемного материала. Полученные величины сил осцилляторов несколько выше, причем для GaP компоненты отклонение больше. На рис. 4, a приведены также значения ω_{L2} , полученные из спек-

тров КРС для других x авторами [3,23] при $T = 300 \text{ K}$. Их экспериментальные данные ложатся выше расчетной кривой, что также свидетельствует о большей силе фоннного GaP-подобного осциллятора, чем предполагает модель изомещений. Вообще говоря, предположение о линейной зависимости силы осциллятора от содержания соответствующей компоненты в твердом растворе не является достаточно обоснованным [20,43], а в [17] продемонстрировано лучшее согласование с экспериментом для твердого раствора AlGaAs при нелинейной зависимости $4\pi\rho_j(x)$. В настоящей работе мы не будем анализировать эту сложную проблему. Отметим лишь, что знать точную зависимость $\omega_L(x)$ представляет и прикладной интерес, поскольку частота продольного колебания более чувствительна к концентрации, чем частота поперечного (рис. 4, a). Также получено, что $\sigma_1 < 2 \text{ cm}^{-1}$ и $\sigma_2 = 7-9 \text{ cm}^{-1}$. Это указывает на то, что в исследуемом диапазоне x более уширенной (по сравнению с объемными значениями для бинарных компонент) является полоса GaP компоненты, т.е. той компоненты, содержание которой в твердом растворе меньше. Кроме того, отношение $\sigma_2/\omega_{T2} \approx 1.5\%$, тогда как в [8] применение подобного подхода к аморфному оксиду кремния дало значение 9%.

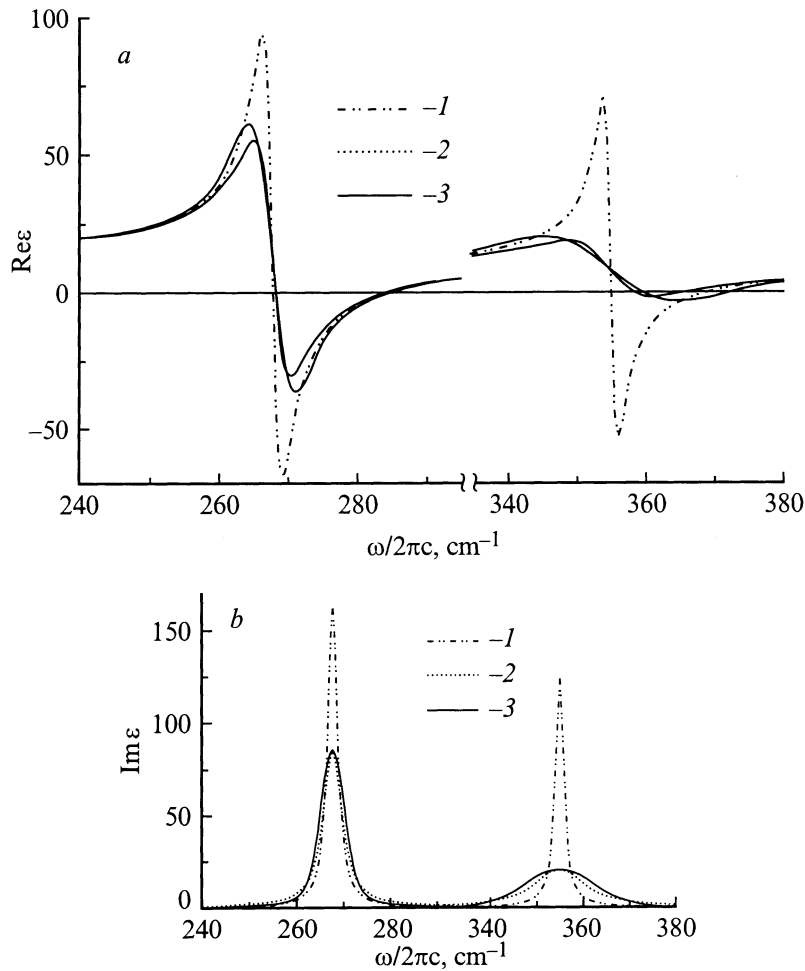


Рис. 5. Диэлектрическая проницаемость твердого раствора GaP_{0.26}As_{0.74} в области оптических фононных возбуждений, рассчитанных согласно (1) при объемных значениях параметров затухания: 1 — при $\Gamma_{T1} = 2.6 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{T2} = 2 \text{ cm}^{-1}$; 2 — при $\Gamma_{T1} = 5.0 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{T2} = 12.5 \text{ cm}^{-1}$; 3 — по модели (3) при $\Gamma_{T1} = 2.6 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_1 = 2.0 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{T2} = 2.0 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_2 = 7.0 \text{ cm}^{-1}$.

На рис. 5, *a, b* представлена диэлектрическая функция твердого раствора GaPAs в области оптических фононных возбуждений, рассчитанная по (1) и (3) с параметрами, полученными из подгонки. Видно, что нельзя получить функциональную зависимость диэлектрической проницаемости, описываемую с помощью уравнения типа (3) простым увеличением затухания в модели гармонических осцилляторов, поскольку (3) является сверткой функций лоренцевого и гауссового типа. В заключение следует отметить, что достигнутое согласование, как видно из рис. 3, не является полностью совершенным, в частности в окрестности максимума полосы отражения. Но применение функции (3) для диэлектрической проницаемости твердого раствора GaPAs дает возможность значительно лучше описать также и спектры ИК отражения многослойных гетероструктур на основе этого твердого раствора (в частности, сверхрешеток GaAs/GaPAs). Более физической выглядит модель диэлектрической функции с применением при больших x несимметричного распределения (особенно в области Ga–P колеба-

ний), с помощью которого можно было бы учесть не только разброс параметров по ансамблю осцилляторов, но и существенно разные времена жизни продольных и поперечных оптических колебаний компонент.

Выводы

Исследовались особенности в оптических фононных спектрах эпитаксиальных пленок твердых растворов GaPAs, выращенных на подложке из арсенида галлия, проявляющиеся как уширение полос объемных и поверхностных фонон-поляритонных возбуждений. Смешанные кристаллы характеризуются разупорядоченной кристаллической решеткой, которая может формироваться множеством путей. Каждая реализация такой решетки приводит к набору (распределению) параметров колебаний фононных осцилляторов. Рентгеновский анализ показывает отсутствие механических напряжений решетки и хорошее кристаллическое качество пленки. Кроме того, в угловой зависимости дифрагированных

лучей проявляется дополнительная, уширенная, полоса. Ее происхождение, вероятно, может быть связано с образованием некоторой доменной и субдоменированной структуры в пленке GaPAs, как это предполагается в [4]. Образование таких субдоменов может снижать симметрию структуры и разрушать дальний порядок в кристалле, что обязательно отразится на физических и, в частности, на оптических свойствах твердого раствора. Для описания оптических свойств таких разупорядоченных систем использована модель с гауссовым распределением осцилляторов по частоте, что позволяет значительно улучшить согласование экспериментальных спектров отражения с теоретическими, не увеличивая количество подгоночных параметров по сравнению с моделью гармонических осцилляторов. Параметры функции распределения, полученные из решения обратной задачи спектроскопии, принимают физически разумные значения. Как показывает анализ, этот эффект проявляется не только в оптических свойствах GaPAs, но в той или иной мере и для других тройных соединений бинарных III–V полупроводников. При наличии распределения определенных параметров системы (в нашем случае — частот оптических фононов) затрудняется наблюдение тонких особенностей в оптических фоновых спектрах, например локализованных мод или мод Берремана.

Авторы выражают благодарность В. Высоцкому за проведение измерений спектров КРС.

Список литературы

- [1] Matthews J.W., Blakeslee A.E. // J. Cryst. Growth. 1974. Vol. 27. P. 118–125.
- [2] Kato T., Matsumoto T., Hosoki M., Ishida T. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. Vol. 26. N 10. P. L1597–L1600.
- [3] Armelles G., Sanjuan M.J., Conzalez L., Gonzalez Y. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. N 13. P. 1805–1807.
- [4] Вайнолин А.А., Мелебаев Д. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 7. С. 2107–2117.
- [5] Lee H., Biswas D., Klein M.V. et al. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75. N 10. P. 5040–5051.
- [6] Kachare A.H., Spitzer W.C., Euler F.K., Kahan A. // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45. N 7. P. 2938–2946.
- [7] Santos P.V., Ley L. // Superlatt. Microstruct. 1989. Vol. 5. N 1. P. 43–50.
- [8] Lynch D.K. // Astrophys. J. 1996. Vol. 467. P. 894–898.
- [9] Ishioka K., Nalamura K.G., Kitajima M. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. N 4. P. 2539–2542.
- [10] Kirillov D., Ho P., Davis G.A. // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 48. N 1. P. 53–55.
- [11] Takeuchi T., Maezava C., Nomura T. et al. // Appl. Surf. Sci. 1989. Vol. 41/42. P. 530–533.
- [12] Dmitruk N.L., Gocharenko A.V., Gorea O.S. et al. // Proc. SPIE. 1995. Vo. 2648. P. 138–143.
- [13] Willardson R.K., Beer A.C. Semiconductors and Semimetals. Vol. 3. New York: Academic Press, 1967. 488 p.
- [14] Barker A.S., jr. // Phys. Rev. 1968. Vol. 165. N 3. P. 917–922.
- [15] Chang I.F., Mitra S.S. // Phys. Rev. 1968. Vol. 172. N 3. P. 924–933.

- [16] Венгер Е.Ф., Гончаренко А.В., Горя О.С. и др. // ЖПС. 1999. Т. 66. Вып. 4. С. 460–466.
- [17] Kim O.K., Spitzer W.G. // J. Appl. Phys. 1979. Vol. 50. N 6. P. 4362–4370.
- [18] Spitzer W.G. // J. Phys. Chem. sol. 1967. Vol. 28. N 1. P. 33–40.
- [19] Irmer G., Herms M., Monecke J., Bock H. // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. Vol. 145. N 1. P. K79–K82.
- [20] Brodsky M.H., Lucovsky G., Chen M.F., Plaskett T.S. // Phys. Rev. B. 1970. Vol. 2. N 8. P. 3303–3311.
- [21] Samson B., Dumelow T., Hamilton A.A. et al. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. N 4. P. 2375–2392.
- [22] Verleur H.W., Barker A.S., jr. // Phys. Rev. 1966. Vol. 149. N 2. P. 715–729.
- [23] Ramkumar C., Jain K.P., Abbi S.C. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. N 20. P. 13672–13681.
- [24] Пырклов В.Н., Козырев С.П., Водопьянов Л.К. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 9. С. 2479–2489.
- [25] Kuhl J., Bron W.E. // Sol. St. Commun. 1984. Vol. 49. N 10. P. 935–938.
- [26] Weinstein B.A., Piermarini G.I. // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 12. N 4. P. 1172–1186.
- [27] Maradudin A.A., Montroll E.W., Weiss G.H., Ipatova I.P. Theory of lattice Dynamics in the Harmonic Approximation. New York: Academic Press. 1971. 708 p.
- [28] Kash J.A., Tsang J.C. // Sol. St. Electr. 1988. Vol. 31. N 3–4. P. 419–424.
- [29] Борн М., Вольф Э. Принципы оптики. М.: Наука, 1970. 856 с.
- [30] Gervais F., Piriou B. // J. Phys. C. 1974. Vol. 7. N 13. P. 2374–2386.
- [31] Gehler M., Jahne E. // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. Vol. 73. N 2. P. 503–516.
- [32] Bhatt A.R., Kim K.W., Stroschio M.A. // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. N 6. P. 3905–3907.
- [33] Ganikhanov F., Vallee F. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. N 23. P. 15614–15618.
- [34] Qu J., Bron W.E. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. N 9. P. 6720–6723.
- [35] Bendow B., Yukon S.P., Ying S.C. // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 10. N 6. P. 2286–2299.
- [36] Копилевич Ю.И., Макарова Е.Г. // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. Вып. 1. С. 147–153.
- [37] Goncharenko A.V., Venger E.F., Vlaskina S.I. // Inst. Phys. Conf. Ser. 1996. N 142. Ch. 2. P. 369–372.
- [38] Gorea O.S., Zelenin V.V., Koval O.V., Simashkevich A.V. // J. Cryst. Prop. Prepar. 1991. Vol. 32/34. P. 503–507.
- [39] Агранович В.М., Миллс Д.Л. Поверхностные поляритоны. М.: Наука, 1985. 522 с.
- [40] El-Cohary A.R., Parker T.J., Raj N. et al. // Semicond. Sci. Technol. 1989. Vol. 4. N 5. P. 388–392.
- [41] Williamson J.K., Hall W.H. // Acta Metallurgica. 1953. Vol. 1. P. 22–31.
- [42] Dvoynenko M.M., Goncharenko A.V., Romaniuk V.R., Venger E.F. // Superlatt. Microstruct. 1999. Vol. 26. N 5. P. 333–342.
- [43] Chang I.F., Mitra S.S. // Adv. Phys. 1971. Vol. 20. N 85. P. 359–404.
- [44] Gervais F., Piriou B. // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 11. N 10. P. 3944–3950.