

Акустические, оптические и интерфейсные фононы в сверхрешетках BeTe/ZnSe

© И.И. Решина, С.В. Иванов, В.А. Кособукин, С.В. Сорокин, А.А. Торопов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: reshina@dnm.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 23 декабря 2002 г.)

Исследовано рамановское рассеяние для ряда сверхрешеток II типа BeTe/ZnSe, не имеющих общих катионов или анионов на интерфейсах. При возбуждении в резонансе с прямым экситонным переходом в слоях ZnSe наблюдались сложенные акустические фононы, *LO*-фононы первого, второго и третьего порядков в слоях ZnSe и электростатические интерфейсные фононы типа Кливера-Фукса. При нерезонансном возбуждении наблюдались *LO*-фононы в слоях ZnSe и BeTe и высокочастотная механическая интерфейсная мода, связанная предположительно с локальным колебанием связи BeSe на интерфейсе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16997), гранта Министерства науки РФ №-95, гранта Министерства науки РФ „Физика твердотельных наноструктур“ и гранта Российско-украинской научно-исследовательской программы „Нанофизика и наноэлектроника“.

В последнее время значительное внимание уделяется исследованию полупроводниковых сверхрешеток (СР) со структурой цинковой обманки типа АВ/CD. Характерные свойства таких СР связаны с тем, что на их интерфейсах отсутствуют общие катионные или анионные атомы. В структуре с решеткой цинковой обманки и одиночным гетероинтерфейсом химические связи по обе стороны интерфейса расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях $(1\bar{1}0)$ и (110) , что может приводить к оптической анизотропии в плоскости интерфейса. Оптические свойства отличаются при поляризации света $\mathbf{e} \parallel [1\bar{1}0]$ и $\mathbf{e} \parallel [110]$. В симметричных квантовых ямах с общим анионом для ям и барьеров эта оптическая анизотропия имеет противоположный знак на прямом и обратном интерфейсах и поэтому не проявляется (компенсируется) при условии, что оба интерфейса эквивалентны. Однако в структурах типа АВ/CD прямой и обратный интерфейсы могут быть химически различными, что приводит к сильной оптической анизотропии (вплоть до 80–90%). Теоретически эти вопросы рассматривались в работах [1,2].

К числу новых СР типа АВ/CD относится BeTe/ZnSe. Было установлено, что ее зонная структура принадлежит к типу II и характеризуется очень большими разрывами зон (band offsets) [3]. Минимум зоны проводимости находится в слоях ZnSe, а максимум валентной зоны — в слоях BeTe. Перекрытие волновых функций электронов и дырок имеет место только вблизи интерфейсов, и поэтому роль последних очень велика. Два интерфейса (прямой и обратный) в общем случае химически различны и содержат особые связи типа BeSe и ZnTe, которые отсутствуют во внутренних слоях СР. Оптическая анизотропия таких СР с неэквивалентными интерфейсами проявляется в очень большой линейной поляризации непрямой экситонной люминесценции [4–6].

Отсутствие общих атомов на интерфейсах оказывает также влияние на фононные спектры. Расчеты, проведенные впервые для СР InAs/GaSb в модели линейной цепочки [7], показали, что наличие на интерфейсах особых связей типа GaAs и InSb приводит к появлению двух дополнительных специфических фононных мод (поперечных и продольных), локализованных на интерфейсах. Одна из этих мод, обусловленная связью GaAs (на так называемом „легком интерфейсе“), локализована очень сильно и имеет самую высокую частоту в спектре. Другая мода, обусловленная связью InSb на „тяжелом интерфейсе“, расположена между акустической и оптической областями фононного спектра СР и локализована слабее. Подобные моды наблюдались экспериментально методом рамановской спектроскопии в СР InAs/GaSb [8,9] и CdSe/ZnTe [10,11]. Эти локальные моды чувствительны к природе и качеству интерфейсов; было высказано предположение, что они могут использоваться для характеристики интерфейсов.

Рамановское рассеяние на фононах в СР BeTe/ZnSe исследовалось, насколько нам известно, только в работе [12], в которой наблюдались сложенные акустические фононы и *LO*-фононы слоев BeTe и ZnSe. Поэтому представляется интересным продолжить исследование рамановских спектров СР BeTe/ZnSe в условиях резонансного и нерезонансного возбуждения и попытаться наблюдать интерфейсные фононы.

1. Приготовление образцов и методика эксперимента

Мы исследовали два набора СР BeTe/ZnSe, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Рост производился на полужолирующих подложках GaAs с ориентацией (001). Для улучшения качества

Таблица 1. Параметры сверхрешеток

Номер образца	Число периодов	$d=d_1+d_2$, nm	d_1 , nm (ZnSe)	d_2 , nm (BeTe)	Тип интерфейсов (по условиям роста)
1522	20	6.76	4.97	1.79	ZnTe
1794	10	9.5	6.0	3.5	ZnTe
1795	10	8.0	3.76	4.24	ZnTe
1797	10	3.3	≈ 0.8	2.5	ZnTe
1798	10	3.3	≈ 0.8	2.5	ZnTe и BeSe
1799	10	3.3	≈ 0.8	2.5	BeSe

поверхности выращивался эпитаксиальный буферный слой GaAs. Рост производился при температуре подложки 300°C. В первом наборе, предназначенном в основном для измерений поляризованной люминесценции, 20-периодная СР состава BeTe (1.8 nm)/ZnSe (5 nm) была выращена между сравнительно толстыми слоями (обкладками) $\text{Be}_{0.03}\text{Zn}_{0.97}\text{Se}$. Рост производился таким образом, чтобы все интерфейсы были преимущественно типа ZnTe. Для этого, например, интерфейс BeTe–ZnSe (эпитаксия ZnSe на BeTe) создавался путем выращивания 0.5 монослоя ZnTe на поверхности BeTe, которая оканчивалась атомами Te. После этого источник Te закрывался и поверхность подвергалась односекундной экспозиции потока Zn. Эпитаксия BeTe на ZnSe производилась при противоположной последовательности включения затворов. Анализ рентгеновских измерений позволил определить толщины слоев ZnSe и BeTe. К этому типу относится СР 1522. Второй набор СР выращивался без слоев $\text{Be}_{0.03}\text{Zn}_{0.97}\text{Se}$. Вращение подложки в процессе роста не производилось. Это приводило к градиенту соотношения потоков Te/Be и толщин слоев вдоль некоторого направления в плоскости образца. Эти СР состояли всего из 10 периодов; толщины слоев, соответствующие центру, определенные с помощью рентгеновских измерений и калибровок скоростей роста, приведены в табл. 1. Обращаем внимание на то, что толщины слоев в наших образцах очень малы, и поэтому их свойства должны быть очень чувствительны к интерфейсам. В структурах с ультратонкими слоями (2–3 монослоя) ZnSe между слоями BeTe толщиной 2.5 nm концентрация интерфейсных связей сравнима с концентрацией регулярных связей ZnSe. Из рентгеновских измерений известно, что не удастся избежать образования связей BeSe, даже если пытаться вырастить интерфейсы только типа ZnTe [13]. Как показано далее, этот вывод подтверждается также исследованиями рамановского рассеяния.

Рамановские измерения проводились в 90° геометрии при температурах 100 и 300 К на спектрометре Жобен–Ивон U-1000 с двойным монохроматором (линейная дисперсия 0.24 nm/cm). Возбуждение осуществлялось линией 488 nm Ar^+ -лазера или линией 441.6 nm He–Cd-лазера. Люминесценция измерялась при

температуре 30 К при возбуждении линией 488 nm Ar^+ -лазера.

2. Экспериментальные результаты, расчеты и обсуждение

На рис. 1, *a* приведен рамановский спектр СР 1522 в области акустических фононов при возбуждении линией 441.6 nm (2.807 eV) He–Cd-лазера. При комнатной температуре эта энергия возбуждения находится в резонансе с прямым экситонным переходом в слое ZnSe. Даже при очень малой интенсивности возбуждения (менее 2 mW) в спектре в стоксовой и антистоксовой областях наблюдался характерный дублетный пик, соответствующий сложенному акустическому фонону первого порядка. По частоте $\nu = 20.3 \text{ cm}^{-1}$, соответствующей центру дублетного пика, и скорости звука для ZnSe $v = 4.07 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ мы определили период СР $d = \nu/cv = 66.8 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с рентгеновскими данными, приведенными в табл. 1. Наличие в спектре дублетного пика сложенного фонона является свидетельством достаточно высокой однородности по периоду и толщине слоев, а также удовлетворительно-

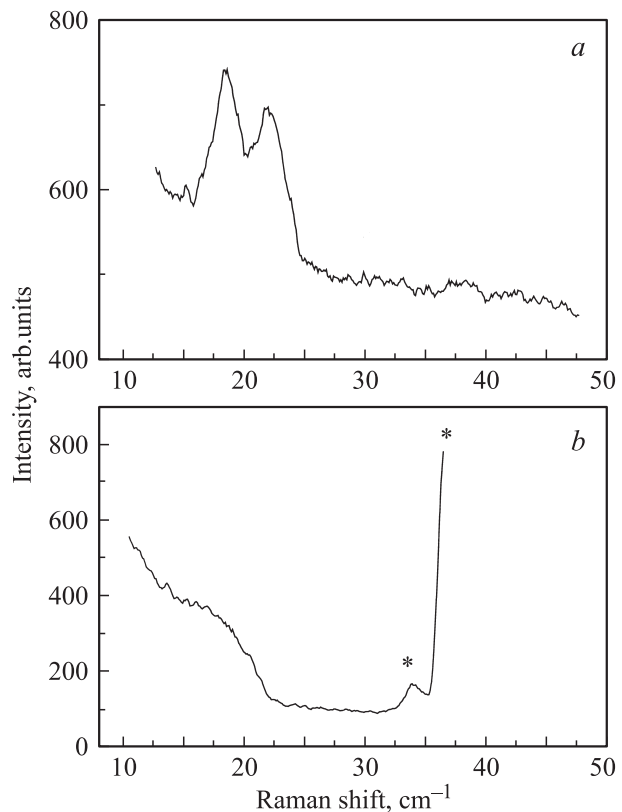


Рис. 1. Спектр рамановского рассеяния на сложенных акустических фононах в СР 1522 в стоксовой области, $E_{\text{ex}} = 2.807 \text{ eV}$ (резонанс с экситоном ZnSe), $T = 300 \text{ K}$ (*a*) и спектр рамановского рассеяния при нерезонансном возбуждении, $E_{\text{ex}} = 2.54 \text{ eV}$ (наблюдается рассеяние из подложки GaAs, звездочкой отмечена линия лазерной плазмы) (*b*).

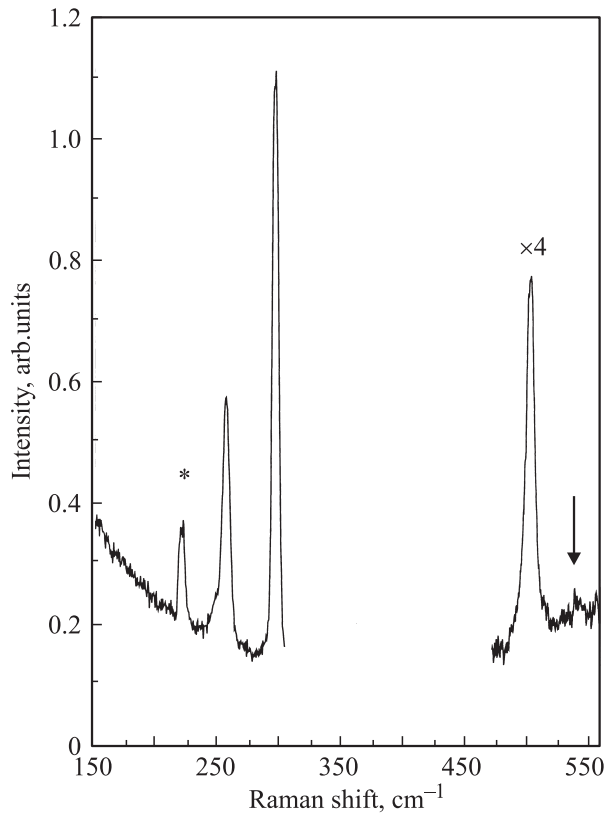


Рис. 2. Рамановский спектр CP 1522 в области оптических фононов при нерезонансном возбуждении. $E_{ex} = 2.54$ eV. $T = 100$ K. Видны линии рассеяния из слоев ZnSe (250 cm^{-1}), BeTe (497 cm^{-1}) и подложки GaAs (291 cm^{-1}). Очень слабая линия (534.6 cm^{-1}), указанная стрелкой, обусловлена предположительно связями BeSe на интерфейсах. Звездочкой отмечена линия лазерной плазмы.

го качества интерфейсов. При нерезонансном возбуждении пики сложенных фононов не наблюдались (рис. 1, *b*). Вероятно, они замаскированы некоей структурой в спектре в виде ступеньки, которая, по-видимому, относится к рассеянию из подложки или буферного слоя GaAs.

На рис. 2 приведен рамановский спектр в области оптических фононов CP при нерезонансном возбуждении. Пик при 250 cm^{-1} соответствует LO-фонону из слоев ZnSe CP и обкладок $\text{Be}_{0.03}\text{Zn}_{0.97}\text{Se}$. Сильный пик при 291 cm^{-1} отвечает LO-фонону из подложки и буфера GaAs. Пик при 497.0 cm^{-1} соответствует LO-фонону слоев BeTe. Очень слабый пик наблюдается у 534.6 cm^{-1} . Мы предполагаем, что он обусловлен связями BeSe на интерфейсах. О том, что такие связи существуют (т.е. интерфейсы не являются эквивалентными), свидетельствует значительная ($\sim 50\%$) линейная поляризация люминесценции непрямого перехода в данной CP BeTe/ZnSe.

Рамановский спектр при резонансном возбуждении с прямым экситонным переходом в ZnSe показан на рис. 3. В этом случае видны интенсивные LO-фононы из слоев ZnSe первого, второго и третьего порядков, наложенные

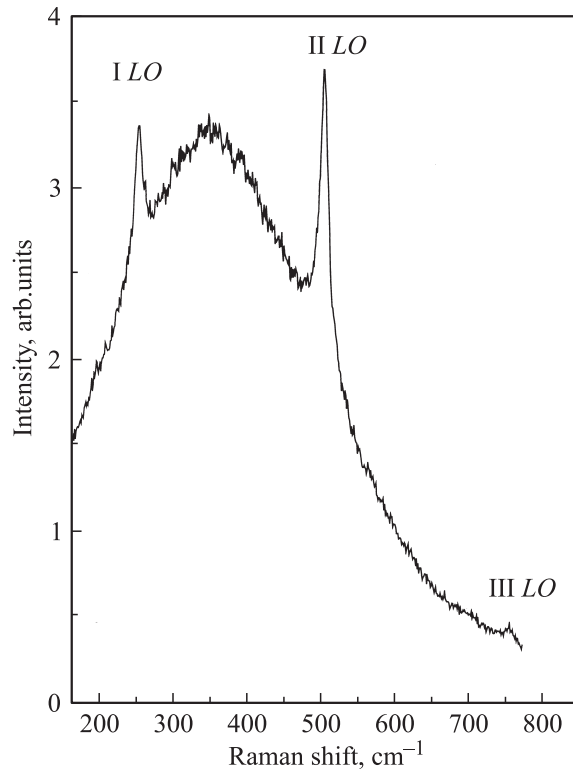


Рис. 3. Рамановский спектр CP 1522 при возбуждении в резонансе с прямым экситоном ZnSe. $E_{ex} = 2.807$ eV. $T = 300$ K. На фоне полосы люминесценции из обкладок видно рамановское рассеяние на LO-фононах ZnSe первого, второго и третьего порядков.

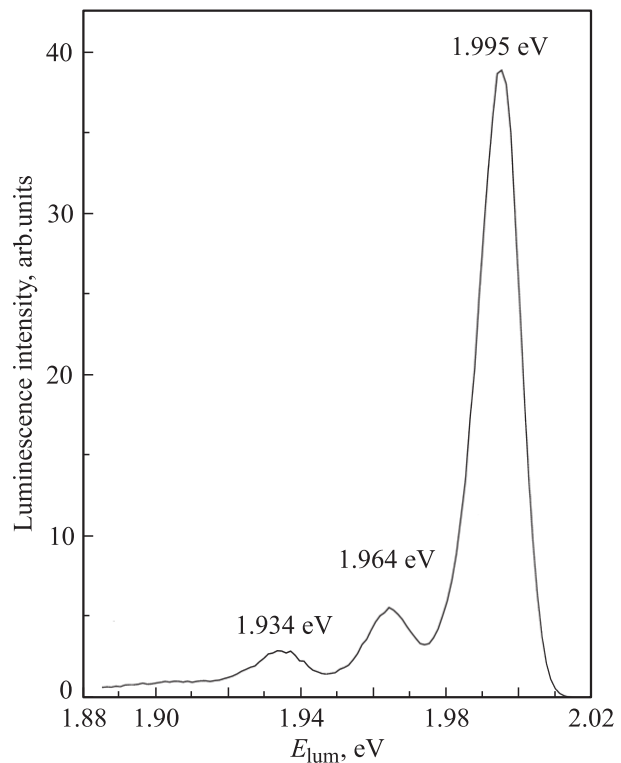


Рис. 4. Полоса люминесценции CP 1795 и две полосы ее фоновых повторений, обусловленные LO-фононами ZnSe и BeTe. $T = 30$ K. $E_{ex} = 2.54$ eV.

на полосу люминесценции из обкладок BeZnSe. К сожалению, в СР BeTe/ZnSe частота $2LO$ -фонона ZnSe совпадает с частотой LO -фонона BeTe и при возбуждении в резонансе с прямым экситоном ZnSe пики, соответствующие BeTe и интерфейсной моде BeSe, не видны. Возбуждение в резонансе с запрещенной зоной BeTe невозможно, так как она превышает 4 eV.

Обратимся к обсуждению результатов для СР без обкладок. На рис. 4 в качестве примера приведен спектр люминесценции СР 1795 при 30 К. Видна линия непрямого экситонного перехода, а также два фоновых повторения, соответствующие LO -фононам ZnSe и BeTe. Линейная поляризация составляет $\sim 10\%$. Возбуждение в резонансе с прямым экситоном ZnSe удалось осуществить для СР 1794. Соответствующие рамановские спектры в области акустических и оптических фононов приведены на рис. 5 и 6. Мы полагаем, что пики на рис. 5 отвечают неразрешенным дублетам сложных фононов первого и второго порядков. Период СР, определенный по их частотам, находится в пределах значений периода ($84\text{--}105 \text{ \AA}$), полученного с помощью рентгеновских измерений для образца, из которого был выколот исследуемый кусочек. Тот факт, что пики не разрешаются в дублеты, указывает на некоторую неоднородность образца, а также, возможно, на дополнительное уширение, связанное с малым числом периодов. При

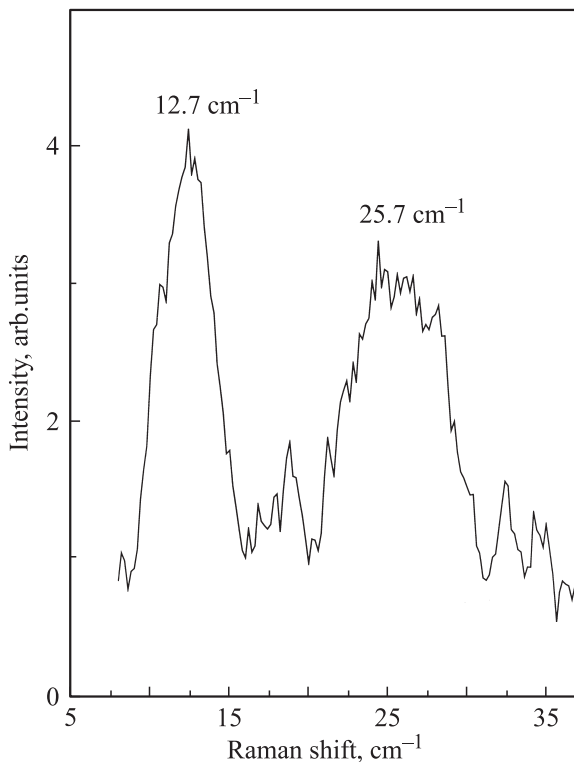


Рис. 5. Спектр рамановского рассеяния СР 1794 на сложных акустических фононах первого и второго порядков при резонансном возбуждении ($E_{ex} = 2.807 \text{ eV}$). $T = 300 \text{ K}$. Дублетной структуры полос не наблюдается.

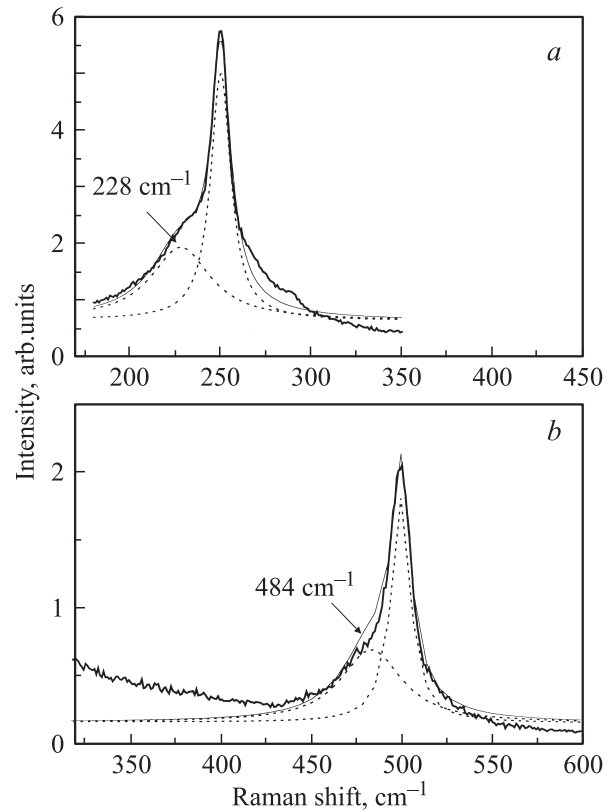


Рис. 6. Спектры рамановского рассеяния СР 1794 на LO -фононе ZnSe первого (a) и второго (b) порядков при возбуждении в резонансе с экситоном ZnSe. $E_{ex} = 2.807 \text{ eV}$. $T = 300 \text{ K}$. Пунктиром показано разложение наблюдаемых пиков на два гауссовых контура. Низкочастотные контуры соответствуют электростатическим интерфейсным модам сверхрешетки в области частот ZnSe (a) и BeTe (b).

нерезонансном возбуждении сложные фононы не наблюдались, как и в случае СР 1522 (см. выше).

В области частот оптических фононов (рис. 6) наблюдались сильные пики LO - и $2LO$ -фононов ZnSe. С низкочастотной стороны этих пиков видна неразрешенная структура. Каждый из пиков был разложен на два гауссовых пика, показанных пунктиром на рис. 6. Низкочастотные пики имеют частоты 228 и 484 cm^{-1} . Мы полагаем, что они обусловлены электростатическими интерфейсными модами типа Кливера–Фукса, связанными с разницей диэлектрических функций $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ двух соседних сред. Интенсивность интерфейсных мод этого типа усиливается в условиях резонансного возбуждения. Их частоты $\omega(k_x)$ при пренебрежении запаздыванием могут быть определены из дисперсионного уравнения [14]

$$\begin{aligned} \cos(k_z d) = & [(\eta^2 + 1)/2\eta] \text{sh}(k_x d_1) \text{sh}(k_x d_2) \\ & + \text{ch}(k_x d_1) \text{ch}(k_x d_2), \end{aligned} \quad (1)$$

где $d = d_1 + d_2$, $\eta = \epsilon_1(\omega)/\epsilon_2(\omega)$. Здесь $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ — диэлектрические функции ZnSe и BeTe соответственно,

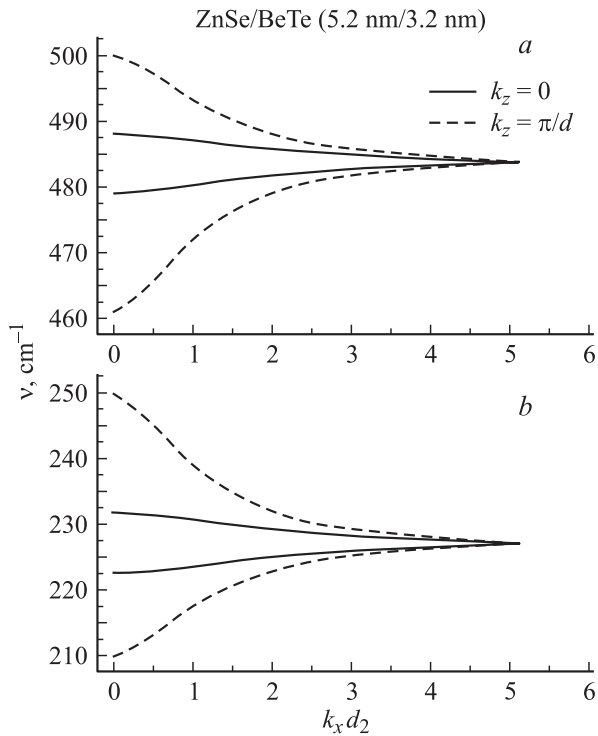


Рис. 7. Результаты расчета мини-зон частот электростатических интерфейсных фононов для СР 1794 в зависимости от $k_x d_2$ (d_2 — толщина слоя BeTe). $k_z = 0$ и π/d .

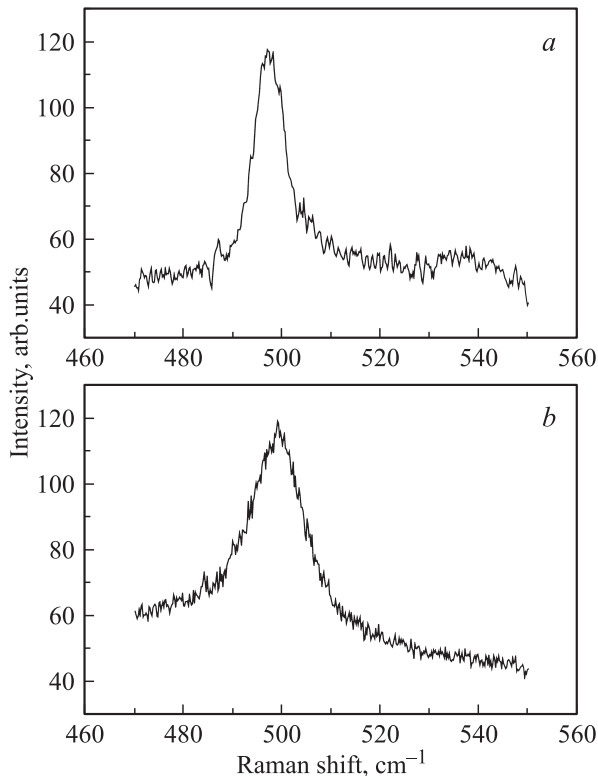


Рис. 8. Спектры рамановского рассеяния СР 1794 в области 500 cm^{-1} . $E_{\text{ex}} = 2.54 \text{ eV}$ (a) и 2.807 eV (резонанс с экситоном ZnSe) (b). В спектре a видны линия LO-фонона BeTe и линия локальной интерфейсной моды связи BeSe. В спектре b наблюдается только более широкая линия, обусловленная 2LO-фононом ZnSe.

$\epsilon_i = \epsilon_i^\infty (\omega^2 - \omega_{LOi}^2) / (\omega^2 - \omega_{TOi}^2)$, где ω_{LOi} и ω_{TOi} — частоты продольных и поперечных оптических фононов для слоя i . Результаты расчета по формуле (1) в зависимости от $k_x d_2$ для значений $k_z = 0$ и π/d , соответствующих краям фононных мини-зон при заданном значении k_x , приведены на рис. 7. Мини-зоны разрешенных значений частот разделены запрещенной зоной. Экспериментальные значения частот интерфейсных мод согласуются с расчетными при больших значениях k_x . Таким образом, рассеяние на интерфейсных модах происходит без сохранения волнового вектора, что возможно при участии примесей и шероховатостей на интерфейсах [15].

На рис. 8 сравниваются два рамановских спектра в области LO-фонона BeTe. В спектре a, полученном при нерезонансном возбуждении, видны линии LO-фонона BeTe и более высокочастотная мода, которую мы приписываем связи BeSe на интерфейсе. В спектре b, полученном при резонансном возбуждении с экситоном ZnSe, видна только более широкая линия 2LO-фонона ZnSe. Таким образом, линия, связанная с модой BeSe, не испытывает, по-видимому, значительного усиления при

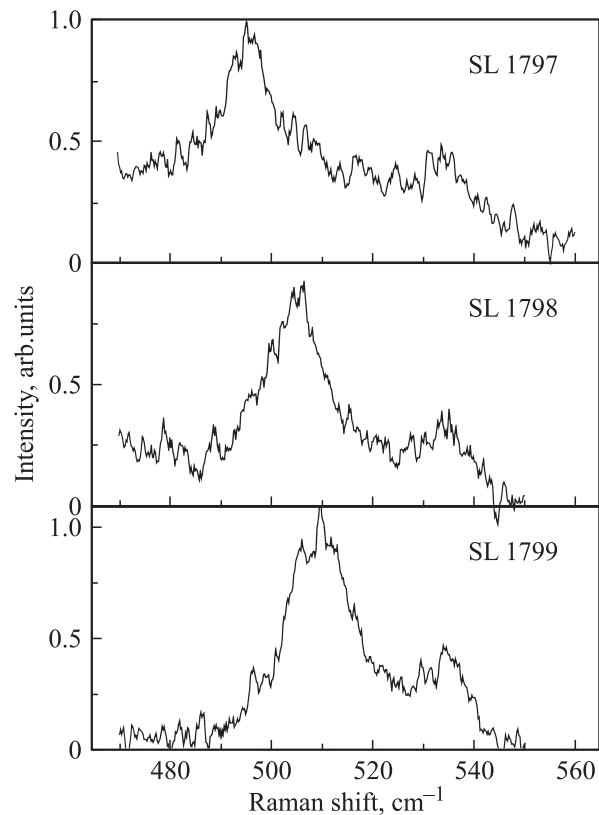


Рис. 9. Рамановские спектры в области 500 cm^{-1} для трех сверхрешеток с наименьшими периодами (СР 1797, 1798 и 1799), полученных при различных условиях роста. Присутствие высокочастотной линии в спектрах свидетельствует о наличии связей BeSe на интерфейсах во всех трех образцах. Относительная интенсивность этой линии (по отношению к линии LO-фонона BeTe) возрастает в сверхрешетках с малым периодом.

резонансном возбуждении с прямым экситоном ZnSe (в отличие от электростатических интерфейсных мод, о которых шла речь выше). Это может указывать на то, что прямой экситон сильно локализован в пределах слоя ZnSe и имеет малое перекрытие с механической интерфейсной модой, захватывающей всего несколько атомных слоев.

На рис. 9 приведены рамановские спектры СР 1797, 1798 и 1799 с одинаковыми по толщине слоями BeTe (примерно 2.5 nm) и очень тонкими слоями ZnSe (2–3 монослоя). При росте предпринимались усилия для получения в СР 1797 только интерфейсов типа ZnTe, в СР 1798 попеременно интерфейсов типа ZnTe и BeSe и в СР 1799 только интерфейсов типа BeSe. Однако видно, что относительная интенсивность линии BeSe лишь незначительно больше в СР 1799. Это указывает на присутствие во всех трех СР интерфейсов обоих типов независимо от условий роста, что коррелирует с рентгеновскими данными. Однако следует также отметить, что в этих образцах с малым периодом относительная интенсивность линии BeSe больше, чем в образцах с большим периодом (например, в образце 1522), что естественно объясняется увеличением доли интерфейсов в общем объеме слоев в образцах с малым периодом. Тот факт, что в СР 1798 и 1799 линия LO-фонона BeTe шире и сдвинута к высоким частотам, может указывать на худшее качество образцов и наличие дополнительного напряжения.

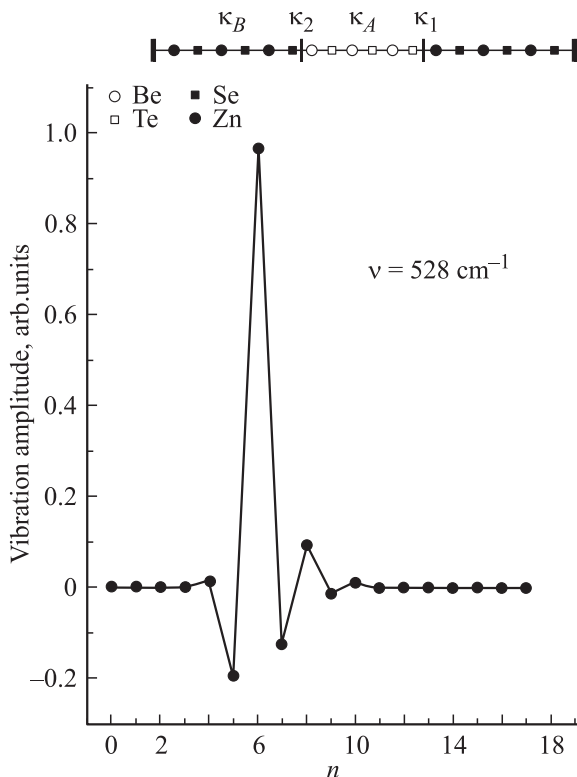


Рис. 10. Амплитуда колебаний атомов на интерфейсе BeSe для моды с частотой 528 cm^{-1} . Расчет в модели линейной цепочки проведен для структуры типа изображенной на вставке.

Таблица 2. Частоты продольных оптических фононов и силовые константы химических связей

Соединение	$\nu_{LO}, \text{ cm}^{-1}$	$\kappa, 10^5 \text{ dyn/cm}$
BeTe	500	0.621
ZnSe	250	0.66
BeSe	575	0.789
ZnTe	209	0.552

Мы провели расчет частоты колебаний связи BeSe в модели линейной цепочки для структуры типа изображенной на вставке к рис. 10. Учитывалось только взаимодействие ближайших соседей. В модели линейной цепочки для колебаний в направлении $[001]$ уравнение движения для n -го атома со смещением $u_n = e^{-i\omega t} U_n$ имеет вид

$$-m_n \omega^2 U_n = \kappa_{n-1,n} (U_{n-1} - U_n) - \kappa_{n,n+1} (U_n - U_{n+1}), \quad (2)$$

где n — номер атома ($1 \leq n \leq N$), m_n — его масса, а эффективные силовые константы κ выбирались так, чтобы в модели линейной цепочки [16] воспроизводились частоты LO-фононов для объемных материалов BeTe, ZnSe, BeSe и ZnTe. Эти силовые константы приведены в табл. 2.

Решая систему уравнений (2), находим собственные частоты и соответствующие собственные векторы нормальных колебаний. Результаты показывают, что при увеличении числа атомов число собственных частот возрастает и их значения изменяются. Однако максимальная частота 528 cm^{-1} (значение превосходящее частоту LO-фонона BeTe) не зависит от N , и соответствующий ей собственный вектор имеет заметные значения только непосредственно вблизи „легкого интерфейса“ BeSe (как видно из рис. 10). Максимальную амплитуду имеет атом Be у интерфейса (шестой атом для структуры, изображенной на рис. 10). Таким образом, мы относим частоту 528 cm^{-1} к локальной интерфейсной моде связи BeSe. Для структуры, в которой отсутствуют связи типа BeSe, эта частота отсутствует. Учитывая весьма приближенный характер расчета, можно считать, что вычисленное значение частоты связи BeSe довольно хорошо согласуется с полученным экспериментально (534 cm^{-1}).

Авторы благодарят А. Ваага из университета г.Ульм за сотрудничество при МЛЭ-выращивании образцов.

Список литературы

- [1] O. Krebs, P. Voisin. Phys. Rev. Lett. **77**, 9, 1829 (1996).
- [2] Е.Л. Ивченко, А.А. Торопов, П. Вуазен. ФТТ **40**, 10, 1925 (1998).
- [3] A. Waag, F. Fischer, H.J. Lugauer, Th. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Möller, G. Landwehr. J. Appl. Phys. **80**, 2, 792 (1996).

- [4] D.R. Yakovlev, E.L. Ivchenko, V.P. Kochereshko, A.V. Platonov, S.V. Zaitsev, A.A. Maksimov, I.I. Tartakovskii, V.D. Kulakovskii, W. Ossau, M. Keim, A. Waag, G. Landwehr. *Phys. Rev. B* **61**, 4, R2421 (2000).
- [5] A.A. Maksimov, S.V. Zaitsev, P.S. Dorozhkin, V.D. Kulakovskii, I.I. Tartakovskii, D.R. Yakovlev, W. Ossau, L. Hansen, G. Landwehr, A. Waag. *Phys. Stat. Sol. (b)* **229**, 1, 35 (2002).
- [6] D.R. Yakovlev, A.V. Platonov, E.L. Ivchenko, V.P. Kochereshko, C. Sas, W. Ossau, L. Hansen, A. Waag, G. Landwehr, L.W. Molenkamp. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 25, 257401 (2002).
- [7] A. Fasolino, E. Molinari, J.C. Maan. *Phys. Rev. B* **33**, 12, 8889 (1986).
- [8] B.V. Shanabrook, B.R. Bennett, R.J. Wagner. *Phys. Rev. B* **48**, 23, 17172 (1993).
- [9] S.G. Lyapin, P.C. Klipstein, N.J. Mason, P.J. Walker. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 16, 3285 (1995).
- [10] R. Sugie, H. Ohta, H. Harima, S.J. Nakashima. *J. Appl. Phys.* **80**, 10, 5946 (1996).
- [11] Y. Jin, G.G. Siu, M.J. Stokes, S.L. Zhang. *Phys. Rev. B* **57**, 3, 1637 (1998).
- [12] V. Wagner, J. Geurts, T. Gerhard, Th. Litz, H.-J. Lugauer, F. Fischer, A. Waag, G. Landwehr, Th. Walter, D. Gerthsen. *Appl. Surf. Sci.* **123/124**, 580 (1998).
- [13] V. Bousquet, M. Lügt, P. Vennéguès, E. Tournié, J.-P. Faurie. *J. Cryst. Growth* **201/202**, 498 (1999).
- [14] E.P. Pokatilov, S.I. Beril. *Phys. Stat. Sol. (b)* **110**, K75 (1982); **118**, 567 (1983).
- [15] A.K. Sood, J. Menéndez, M. Cardona, K. Ploog. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 19, 2115 (1985).
- [16] C. Colvard, T.A. Gant, M.V. Klein, R. Merlin, R. Fischer, H. Morkoc, A.C. Gossard. *Phys. Rev. B* **31**, 4, 2080 (1985).