

09,12

## Спектры ИК-пропускания и отражения структур с квантовыми проволоками ZnTe и ZnTe/ZnMgTe

© В.С. Виноградов<sup>1</sup>, И.В. Кучеренко<sup>1</sup>, Н.Н. Новикова<sup>2</sup>, В.А. Яковлев<sup>2</sup>, Е. Janik<sup>3</sup>, Т. Wojtowicz<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт спектроскопии РАН,  
Троицк, Московская обл., Россия

<sup>3</sup> Институт физики Польской академии наук,  
Варшава, Польша

E-mail: kucheren@sci.lebedev.ru, vvs@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2011 г.)

Измерены спектры ИК-пропускания и отражения в *s*- и *p*-поляризованном свете ансамблей однослойных (ZnTe) и двухслойных (ZnTe/ZnMgTe) квантовых проволок. С помощью дисперсионного анализа определены оптические параметры структур, а также отношение объемов материал/вакуум. С использованием квази-электростатического приближения и моделей вытянутого эллипсоида и двухслойных цилиндров рассчитаны частоты ИК-активных мод. Спектры ансамблей нанопроволок ZnTe мало отличаются от спектра объемного ZnTe, за исключением некоторого смягчения LO-подобной моды. В спектрах двухслойных нанопроволок ZnTe/ZnMgTe, кроме TO-подобной моды, обнаружены интерфейсные моды. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

### 1. Введение

Одномерные полупроводниковые наноструктуры привлекают внимание исследователей благодаря их уникальным электронным, оптическим и оптоэлектронным свойствам. Подобные структуры на основе полупроводников II–IV показали возможность их применения в лазерах, фотодетекторах [1] и полевых транзисторах [2].

Среди наноструктур на основе полупроводников II–VI семейство теллуридов привлекает особое внимание в качестве перспективных материалов для создания приборов, излучающих в зеленом спектральном диапазоне. Сравнительно недавно методом молекулярно-лучевой эпитаксии были впервые выращены бинарные квантовые проволоки (КП) ZnTe [3,4]. Важной особенностью бинарных полупроводников II–VI является их способность к формированию тройных соединений. Это дает возможность изменять ширину запрещенной зоны в нужных пределах. Тройные эпитаксиальные слои  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  уже используются в качестве барьеров в структурах с квантовыми ямами ZnTe. КП с марганцем ( $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ), а также с магнием ( $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ) исследовались нами в [5,6]. В этих работах измерялись спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в интервале энергий 2.18–2.73 eV. Был определен тип перестройки спектра оптических фононов при изменении состава (*x*), а также установлено, что нити  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  неоднородны по составу.

В настоящей работе измерены спектры отражения и пропускания КП ZnTe,  $Zn_{1-x}Mg_xTe$ , а также двухслойных структур, где сердцевинной является ZnTe, а оболочкой  $Zn_{1-x}Mg_xTe$ . Измерения проводились в *s*- и *p*-поляризованном свете в интервале частот 50–600  $cm^{-1}$ . Что касается предшествующих публика-

ций, то нам известна только одна работа, в которой измерялись ИК-спектры отражения и пропускания нитей ZnO [7].

### 2. Технология изготовления образцов и методика измерений

КП ZnTe и  $ZnTe/Zn_{1-x}Mg_xTe$  ( $x = 0.25$ ) были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs и Si. В качестве катализатора использовалась пленка Au, которая осаждалась на подложку. Толщина осажденного слоя Au составляла 10 Å. Структурные и морфологические свойства КП исследовались методом рентгеновской дифракции, а также с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ) и сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией (FE-SEM). Технология роста и результаты структурных исследований приведены в [4,8]. Исследуемые образцы представляли собой ансамбль нитей ZnTe, ZnMgTe и ZnTe/ZnMgTe, выращенных на подложках (111, 100)Si и (111)GaAs. Средний диаметр нанопроволок и толщина пленки, определенные из анализа изображений ТЕМ и FE-SEM, а также из дисперсионного анализа спектров отражения (ансамбль КП представлялся в нашей расчетной модели в виде пористой пленки), приведены в табл. 1. Диаметр КП ZnTe также оценивался нами из голубого сдвига люминесценции по сравнению с объемными образцами [5]. КП ориентированы вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  материала подложки. Измерения пропускания и отражения проводились при комнатной температуре в спектральном диапазоне 50–600  $cm^{-1}$  на Фурье-спектрометре фирмы Брукер IFS66V/S при угле падения, близком к нормальному, и при наклонных

**Таблица 1.** Параметры образцов, полученные из изображений ТЕМ, а также из дисперсионного анализа коэффициентов отражения

Образец	Средний диаметр КП, nm	Толщина пленки (КП + вакуум), nm	Отношение объемов материал/вакуум в пленке, %
КП ZnTe, (100)Si (№ 063010A)	25	720	50/50
КП ZnTe, (111)Si (№ 031109A)	25	700	50/50
ZnTe/ZnMgTe ( $x = 0.25$ ), (100)Si	400	2530	66/34
ZnTe/ZnMgTe ( $x = 0.25$ ), (111)GaAs (№ 112907B)	100	530	66/34
КП ZnMgTe ( $x = 0.25$ ), (111)Si	50 (40 — сердцевина, 60 — оболочка)	680	78/22

углах падения в поляризованном свете. Спектральное разрешение составляло  $1.5 \text{ cm}^{-1}$ .

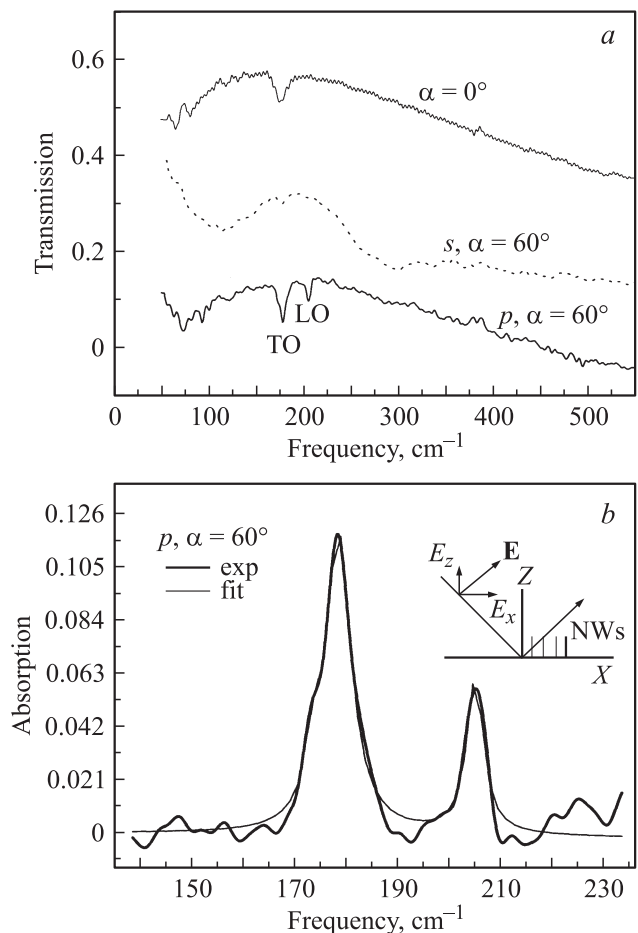
### 3. Результаты эксперимента

На рис. 1, *a* приведены спектры пропускания КП ZnTe при нормальном падении ( $\alpha = 0$ ) в неполяризованном свете, при  $\alpha = 60^\circ$  в поляризованном свете, когда электрический вектор падающего на образец излучения перпендикулярен плоскости падения (*s*-поляризация) или расположен в плоскости падения (*p*-поляризация). Для наглядности спектральные кривые смещены по оси ординат. Как и предсказывает теория [9], при нормальном падении и при *s*-поляризации минимум в спектрах пропускания соответствует частоте ТО-фонона объемного ZnTe. В то же время при *p*-поляризации в спектре пропускания видны два минимума, соответствующие ТО- и LO-фононам. Частоты оптических фононов структур с КП определялись из дисперсионного анализа спектров пропускания и отражения. Экспериментальные спектры сравнивались с компьютерными расчетами, использующими уравнения Френеля для отражения и пропускания. Эта модель учитывает два слоя: один слой представляет собой подложку, другой — пленку, в которой имеются поры воздуха. Частотная зависимость диэлектрической функции структуры представлена в виде суммы высокочастотной диэлектрической постоянной  $\epsilon_\infty$  и набора осцилляторов Лоренца

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j(\omega_{\text{TO}}^j)^2}{(\omega_{\text{TO}}^j)^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j} - \frac{\omega_p^2 \epsilon_\infty}{\omega(\omega + i\Gamma)}. \quad (1)$$

Здесь  $\omega_{\text{TO}}^j$  — частота,  $S_j$  — сила осциллятора,  $\Gamma_j$  — затухание поперечной моды с индексом  $j$ ,  $\omega_p$  — плазменная частота свободных носителей,  $\Gamma = 1/\tau$ , где  $\tau$  — время рассеяния свободных носителей в плазме. Эти параметры подбирались таким образом, чтобы получалось наилучшее согласие с экспериментом. Для этого использовалась программа SCOUT [10]. В качестве стартовых параметров для структуры мы выбирали толщину пленки и эталонные параметры диэлектрической функции (1). Программа рассчитывала спектры отражения и пропускания и сравнивала их с экспериментом. Затем подгоночные параметры изменялись шаг за шагом,

чтобы минимизировать разницу между экспериментальными и расчетными спектрами. Для подложки Si получены следующие значения:  $\epsilon_\infty = 12.25$ ,  $\omega_p = 54 \text{ cm}^{-1}$ . Для подложки GaAs  $\epsilon_\infty = 10.3$ ,  $\omega_{\text{TO}} = 269 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_p = 1136 \text{ cm}^{-1}$ . На рис. 1, *b* показаны эксперименталь-



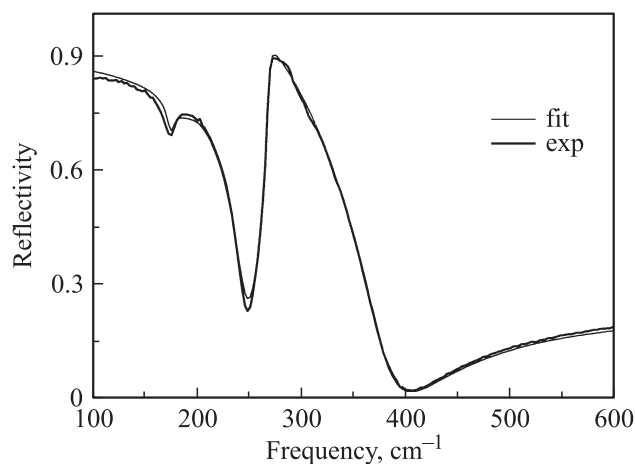
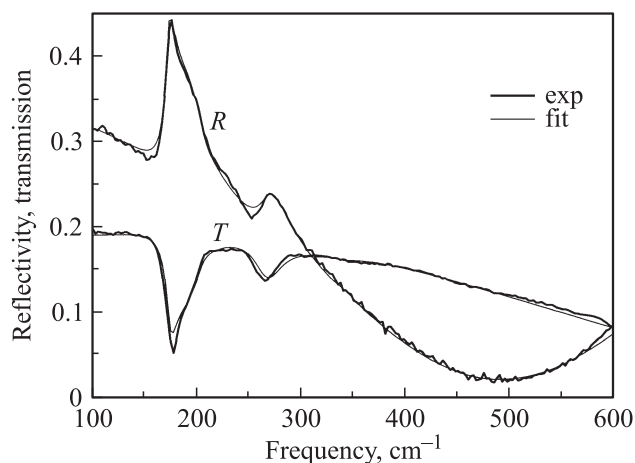
**Рис. 1.** *a*) Спектры пропускания КП ZnTe (образец № 031109A) при нормальном падении и при падении под углом  $\alpha = 60^\circ$  в *s*- и *p*-поляризованном свете. *b*) Спектры поглощения (эксперимент и расчет) КП ZnTe (образец № 031109A) в *p*-поляризованном свете. На вставке показано направление электрического поля  $E$  падающего на образец излучения при *p*-поляризации и направление КП (NWs).

**Таблица 2.** Значения параметров  $S$ ,  $\omega$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), полученных в результате дисперсионного анализа

Образец	$\omega_{\text{TO}}$ (КП ZnTe)	$\omega_{\text{LO}}$ (КП ZnTe)	$\omega_F$		$\omega_{\text{TO}}$	
			Интерфейсные ZnTe-подобные моды в КП ZnTe/ZnMgTe	Интерфейсные MgTe-подобные моды в КП ZnTe/ZnMgTe	ZnTe-подобная мода	MgTe-подобная мода
КП ZnTe (№ 031109A)	$p$ -pol 178.2 $S = 1.2$	$p$ -pol 204.7 $S = 0.38$				
КП ZnTe (№ 063010A)	175.8 $S = 2.1$					
ZnTe/ZnMgTe, (100)Si	Ядро 174.9 $S = 3.12$		193 $S = 0.36$	267 $S = 0.37$		
ZnTe/ZnMgTe, (№ 112907B)	Ядро 175		193	267		
КП ZnMgTe (№ 020411B)					171.3	246.9
Кристалл ZnTe	176.6					

ный и расчетный спектры поглощения образца с КП ZnTe при  $p$ -поляризации. Частоты TO- и LO-фононов для образца № 031109A приведены в табл. 2. Они близки к частотам объемного ZnTe.

На рис. 2 представлены спектры пропускания и отражения (эксперимент и расчет) структуры с нитями сердцевина-оболочка ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te ( $x \approx 0.25$ ), выращенные на подложке (100)Si. Были определены частоты колебательных мод: 174.9, 193 и 267  $\text{cm}^{-1}$  (табл. 2). Первое значение близко к TO-моду ядра ZnTe, две другие частоты значительно отличаются от частот поперечных фононов ZnTe- и MgTe-подобных мод объемного ZnMgTe. На рис. 3 показаны спектры отражения в аналогичной структуре ZnTe/Zn<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Te (образец № 112907B), выращенной на подложке (111)GaAs. Частоты колебательных мод, полученные из дисперсионного анализа, равны в этом образце 175, 193 и

**Рис. 3.** Спектры отражения КП ZnTe/Zn<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Te, подложка (111)GaAs, (образец № 112907B) (эксперимент и расчет).**Рис. 2.** Спектры отражения и пропускания (эксперимент и расчет) КП ZnTe/Zn<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Te, подложка (100)Si. Внешний диаметр 400 nm.

267  $\text{cm}^{-1}$  (табл. 2). Для сравнения мы измерили коэффициент отражения в КП Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te ( $x \approx 0.25$ ) (рис. 4). В результате дисперсионного анализа были определены частоты TO-фононов ZnTe- и MgTe-подобных мод в этих КП  $\omega_{\text{TO}} = 171.3$  и  $246.9 \text{ cm}^{-1}$  соответственно (табл. 2). Эти значения согласуются с частотами поперечных фононов в объемном ZnMgTe [11]. Таким образом, в структурах с гетеропереходом ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te ( $x \sim 0.25$ ) есть моды, частота которых заметно отличается от частот TO- и LO-мод слоев. Они расположены между TO- и LO-модами, но ближе к LO-модам. Так, частоты LO-фононов, полученные из измерений КРС в КП ZnTe/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te ( $x \sim 0.25$ ), равны 200  $\text{cm}^{-1}$  для ZnTe-подобной моды и 269.5  $\text{cm}^{-1}$  для MgTe-подобной моды. Интерфейсные моды не проявляются в спектрах КРС. Подобные интерфейсные моды наблюдались нами в пленках с наносферми CdTe и двухслойными кванто-

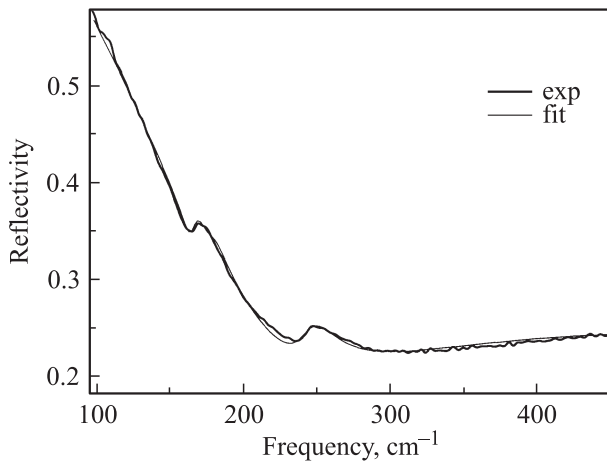


Рис. 4. Спектры отражения КП  $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Te}$  (образец № 020411В) (эксперимент и расчет).

выми точками  $\text{CdTe}/\text{CdSe}$ , погруженными в олеиновую кислоту. Наносферы синтезировались методом коллоидной химии [12].

#### 4. Теория

Частоты колебательных мод структур с нанопроволоками рассчитывались в квазиэлектростатическом приближении с использованием моделей вытянутого эллипсоида и двухслойных цилиндров. Для описания колебательных мод ансамбля КП  $\text{ZnTe}$  использовалась первая модель. Частоты мод эллипсоида  $\omega$ , поляризованных в направлении одной из его осей  $\gamma$ , описываются соотношением

$$\varepsilon_i(\omega)/\varepsilon_m(\omega) = -k, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_i(\omega)$ ,  $\varepsilon_m(\omega)$  — диэлектрические функции внутренней эллипсоида и окружающей его среды, коэффициент  $k$  связан с фактором деполяризации  $N_\gamma = 4\pi n_\gamma$  ( $n_1 + n_2 + n_3 = 1$ ) соотношением  $k = (1 - n_\gamma)/n_\gamma$  [13]. Диэлектрическую функцию вещества эллипсоида возьмем в виде

$$\varepsilon_i(\omega) = \varepsilon_{\infty i} + (\varepsilon_{0i} - \varepsilon_{\infty i})/[1 - (\omega/\omega_{0i})^2]. \quad (3)$$

Для  $\text{ZnTe}$   $\varepsilon_{0i} = 10.4$ ,  $\varepsilon_{\infty i} = 7.62$ ,  $\omega_{0i} \equiv \omega_{\text{TO}i} = 176 \text{ cm}^{-1}$ . Диэлектрическую функцию окружающей среды опишем выражением  $\varepsilon_m(\omega) = (1 - c)\varepsilon_{\text{vac}} + c\varepsilon_i(\omega)$ , где  $\varepsilon_{\text{vac}} = 1$ ,  $c$  и  $1 - c$  — соответственно доли вещества проволок и вакуума.

Для частот колебаний, поляризованных вдоль оси вытянутого эллипсоида (нанопроволоки) ( $n_3 \rightarrow 0$ ,  $k \rightarrow \infty$ ), получим

$$\omega_1 = \omega_{0i} \equiv \omega_{\text{TO}i}, \quad (4)$$

$$\omega_2 = \omega_{0i} \{1 + c(\varepsilon_{0i} - \varepsilon_{\infty i})/[1 + c(\varepsilon_{\infty i} - 1)]\}^{1/2}. \quad (5)$$

Мода  $\omega_1$  описывает колебания вещества проволоки, а мода  $\omega_2$  — вещества окружения. При  $c \rightarrow 0$   $\omega_2 \rightarrow \omega_{\text{TO}i}$ , а при  $c \rightarrow 1$   $\omega_2 \rightarrow \omega_{\text{LO}i}$ .

Для частот колебаний, поляризованных поперек цилиндрической нанопроволоки ( $n_1 = n_2 = 0.5$ ,  $k = 1$ ), получим

$$\omega_3 = \omega_{0i} \{1 + (1 + c)(\varepsilon_{0i} - \varepsilon_{\infty i})/[1 + \varepsilon_{\infty i} + c(\varepsilon_{\infty i} - 1)]\}^{1/2}. \quad (6)$$

При  $c \rightarrow 0$  получается выражение для аналога фрелиховской моды в случае цилиндра, а при  $c \rightarrow 1$   $\omega_3 \rightarrow \omega_{\text{LO}i}$ . Для величины  $c = 0.5$ , определенной из дисперсионного анализа, получим  $\omega_2 = 202.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_3 = 204.5 \text{ cm}^{-1}$ , при  $c = 0.7$   $\omega_2 = 204.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_3 = 205 \text{ cm}^{-1}$ . Обе пары величин несколько меньше частоты продольных колебаний  $\omega_{\text{LO}} = 205.6 \text{ cm}^{-1}$  объемного  $\text{ZnTe}$  и неплохо согласуются с наблюдавшейся частотой  $204.7 \text{ cm}^{-1}$ .

Таким образом, частоты колебаний ансамбля нанопроволок  $\text{ZnTe}$ , как показывают эксперимент и теория, мало отличаются от частот колебаний кристалла  $\text{ZnTe}$ . Это объясняется слабым различием диэлектрических свойств нити  $\text{ZnTe}$  и ее усредненного окружения.

Уравнение для частот дипольных мод, поляризованных перпендикулярно двухслойной КП  $\text{ZnTe}/\text{ZnMgTe}$ , получалось приравниванием потенциалов и нормальных компонент векторов индукции на поверхностях раздела слоев подобно тому, как это делалось в случае двухслойных сфер в [12]. Уравнение имеет вид

$$[\varepsilon_i(\omega) + \varepsilon_e(\omega)][\varepsilon_e(\omega) + \varepsilon_m(\omega)] - [\varepsilon_e(\omega) - \varepsilon_i(\omega)] \times [\varepsilon_e(\omega) - \varepsilon_m(\omega)](R_i/R_e)^2 = 0, \quad (7)$$

где  $\varepsilon_i(\omega)$ ,  $R_i$  — диэлектрическая проницаемость сердцевинки проволоки ( $\text{ZnTe}$ ) и ее радиус,  $\varepsilon_e(\omega)$ ,  $R_e$  — диэлектрическая проницаемость внешнего слоя проволоки ( $\text{ZnMgTe}$ ) и ее радиус,  $\varepsilon_m(\omega) = 1$  — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Диэлектрическая функция  $\varepsilon_e(\omega)$  взята в виде  $\varepsilon_e(\omega) = (1 - x)\varepsilon_i(\omega) + x\varepsilon_g(\omega)$ , где  $\varepsilon_i(\omega)$  совпадает с выражением (3), а  $\varepsilon_g(\omega)$  характеризуется значениями параметров для  $\text{MgTe}$ :  $\varepsilon_{0g} = 6.9$ ,  $\varepsilon_{\infty g} = 3.7$ ,  $\omega_{0g} \equiv \omega_{\text{TO}g} = 250 \text{ cm}^{-1}$ ;  $x = 0.3$  — доля  $\text{MgTe}$  в сплаве  $\text{ZnMgTe}$ . Уравнение (7) имеет четыре решения. Первая пара мод располагается в промежутке между  $\text{TO}$ - и  $\text{LO}$ -модами  $\text{ZnTe}$ , а вторая — в подобном промежутке мод  $\text{ZnMgTe}$ . Разбиение частот на пары связано с тем, что при резонансных колебаниях одного слоя вынужденные колебания второго слоя могут быть как в фазе, так и в противофазе с колебаниями первого.

Частоты поляризованных вдоль проволоки колебательных мод в слоях совпадают с частотами их поперечных мод из-за нулевых деполяризующих факторов таких колебаний.

При  $R_i = 20 \text{ nm}$ ,  $R_e = 50 \text{ nm}$  уравнение (7) дает следующие значения частот:  $\Omega_1 = 193 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_2 = 199.7 \text{ cm}^{-1}$  ( $w$ ),  $\Omega_3 = 259.3 \text{ cm}^{-1}$  ( $w$ ),  $\Omega_4 = 270.3 \text{ cm}^{-1}$ . Здесь, чтобы отличить решения уравнения (7) от решений уравнения (2) используется заглавный символ

„омега“. Значком ( $w$ ) помечены слабые моды. Частоты пограничных ZnMgTe-мод  $\Omega_1$ ,  $\Omega_4$  хорошо согласуются с экспериментальными: 193 и  $267 \text{ cm}^{-1}$ . Моды  $\Omega_2$ ,  $\Omega_3$ , а также мода поперечных MgTe-подобных колебаний, по-видимому, располагаются под контурами более интенсивных мод.

## 5. Заключение

В настоящей работе экспериментально и теоретически исследованы спектры ИК-пропускания и отражения структур с нанопроволоками. Спектры структур с однослойными нанопроволоками ZnTe мало отличаются от спектров объемного кристалла ZnTe, за исключением слабого смягчения LO-моды. Это объясняется малым различием диэлектрических параметров нанопроволоки и ее усредненного окружения и вследствие этого слабой локализацией колебательных мод в окрестности нанопроволоки. В случае двухслойных нанопроволок ZnTe/ZnMgTe контраст диэлектрических свойств значителен, и в спектре возникают сильно локализованные интерфейсные моды, связанные с колебаниями вещества сердцевинки (ZnTe) и оболочки (ZnMgTe).

## Список литературы

- [1] A. Singh, X.Y. Li, V. Protasenko, G. Galantai, M. Kuno, H.L. Xing, D. Jena. *Nano Lett.* **7**, 29999 (2007).
- [2] Y.G. Wang, B.S. Zou, T.H. Wang, N. Wang, Y. Cai, Y.F. Chan, S.X. Zhou. *Nanotechnology* **17**, 2420 (2006).
- [3] E. Janik, J. Sadowski, P. Dluzewski, S. Kret, L.T. Baszrwski, A. Petrouchik, E. Lusakowska, I. Wrobel, W. Zaleszczyk, G. Karczewski, T. Wojtowicz. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 133 114 (2006).
- [4] E. Janik, P. Dluzewski, S. Kret, A. Presz, H. Kirmse, W. Neumann, W. Zaleszczyk, L.T. Baszrwski, A. Petrouchik, E. Dynowska, J. Sadowski, W. Caliebe, G. Karczewski, T. Wojtowicz. *Nanotechnology* **18**, 475 606 (2007).
- [5] В.С. Виноградов, Т.Н. Заварицкая, Г. Karczewski, И.В. Кучеренко, Н.Н. Мельник, W. Zaleszczyk. *ФТТ* **52**, 1634 (2010).
- [6] Т.Н. Заварицкая, И.В. Кучеренко, Г. Karczewski, Н.Н. Мельник, В.С. Виноградов, W. Zaleszczyk. *ФТТ* **53**, 380 (2011).
- [7] S.Y. Pung, K.L. Chou, E.A. Vinogradov, N.N. Novikova, V.A. Yakovlev. *J. Cryst. Growth* **312**, 2220 (2010).
- [8] E. Janik, E. Dynowska, P. Dluzewski, S. Kert, A. Press, W. Zaleszczyk, W. Szuszkiewicz, J.F. Morhange, A. Petrouchik, S. Mackowski, T. Wojtowicz. *Nanotechnology* **19**, 365 606 (2008).
- [9] D. Berreman. *Phys. Rev.* **130**, 2193 (1963).
- [10] W. Theiss. *The SCOUT through CAOS. Manual of the Windows application SCOUT* (1994).
- [11] E.L. Vodopyanov, E.A. Vinogradov, N.N. Melnik, V.G. Plotnichenko. *J. Phys. (France)* **39**, 627 (1978).
- [12] Р.Б. Васильев, В.С. Виноградов, С.Г. Дорофеев, С.П. Козырев, И.В. Кучеренко, Н.Н. Новикова. *ФТТ* **49**, 523 (2007).
- [13] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред*. ГИТТЛ, М. (1957). С. 62.