

Исследование структурного совершенства эпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te/CdZnTe$ методом комбинационного рассеяния света

© А.И. Белогорохов[†], И.А. Денисов, Н.А. Смирнова, Л.И. Белогорохова*

ГНЦ РФ „Гиредмет“,
119017 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Физический факультет),
119899 Москва, Россия

(Получена 21 апреля 2003 г. Принята к печати 23 апреля 2003 г.)

Подробно обсуждаются результаты исследований профиля распределения и характера изменения интенсивности решеточных колебаний, инициированных структурными дефектами различной природы, по глубине слоя в эпитаксиальных структурах $Cd_xHg_{1-x}Te/CdZnTe$. Экспериментальные результаты получены с помощью метода комбинационного рассеяния света в микрорежиме по сколу образца, сделанному перпендикулярно грани [111] непосредственно перед проведением измерений. Особое внимание уделяется вопросу о возможности получения информации о присутствии структурных дефектов в катионной подрешетке и преципитатов теллура в эпитаксиальных слоях $Cd_xHg_{1-x}Te$.

1. Введение

Метод жидкофазной эпитаксии для получения гетероструктур $Cd_xHg_{1-x}Te/CdZnTe$ различного состава успешно применяется в течение последних тридцати лет. Как правило, в большинстве случаев представляет интерес проведение исследований профиля распределения компонентов материала и (или) остаточных и легирующих примесей по толщине эпитаксиального слоя, а также электрофизических, оптических и иных свойств выращенной полупроводниковой структуры. Значительно меньше информации удается получить о распределении по толщине слоя структурных дефектов, таких, к примеру, как преципитаты теллура, антиструктурные дефекты, включения различной природы. Обычно для подобного рода исследований привлекаются методы сканирующей или просвечивающей электронной микроскопии [1]. Метод комбинационного рассеяния света (КРС) для этих целей практически не привлекался, так как в обычном варианте он не относится к локальным методам анализа. Использование оптического микроскопа в составе установки (так называемый метод микро-рамановской регистрации спектров КРС) позволяет применить его для проведения исследований распределения структурных дефектных комплексов по толщине эпитаксиального слоя (ЭС) $Cd_xHg_{1-x}Te$ [2]. Подобная информация крайне важна для определения качества материала и прогнозирования свойств создаваемого на основе выращенной структуры прибора. Метод комбинационного рассеяния света наиболее чувствителен к изменению колебательных свойств кристаллов, обусловленных, в том числе, нарушениями кристаллической структуры образца, поэтому в данной работе он был использован для проведения исследований структурного совершенства эпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Анализ имеющихся на сегодняшний день литературных данных показывает, что в монокристаллических образцах твердых растворов $Cd_{1-y}Zn_yTe$, $Cd_xHg_{1-x}Te$

p -типа проводимости в той или иной мере присутствуют включения второй фазы на основе теллура, ртути или кадмия. Также могут иметь место локальные образования, отличающиеся по составу от остальной части кристалла, и преципитаты теллура. Размеры включений могут колебаться в широких пределах: от 3 до 50 мкм. При травлении в структурном травителе включения второй фазы наблюдаются в виде ямок с характерной дислокационной розеткой вокруг них [3]. Наличие подобных включений и преципитатов теллура подтверждается с помощью методов рентгеновской дифракции, оже-спектроскопии в $CdTe$ [4], инфракрасной (FTIR) в $CdZnTe$ [4–6] и спектроскопии КРС в объемном $Cd_xHg_{1-x}Te$ [7].

Предполагается, что крупные (3–50 мкм) включения на основе теллура обусловлены концентрационным переохлаждением расплава в процессе роста кристалла как вследствие отклонения его состава от стехиометрического, так и вследствие неблагоприятного сочетания условий роста. Их появление может быть обусловлено быстрым охлаждением твердого раствора от температуры выращивания до комнатной температуры и ретроградным характером растворимости теллура в твердой фазе. Плотность таких включений может быть уменьшена до отдельно встречающихся на $\sim 1 \text{ см}^2$ площади образца путем подбора оптимального температурного режима получения и последующего отжига $Cd_xHg_{1-x}Te$ и $Cd_{1-y}Zn_yTe$. Значительное уменьшение их плотности можно достичь, обеспечив минимально возможное отклонение состава расплава от стехиометрического в сторону избытка теллура и уменьшив степень перегрева расплава.

Известно, что в спектрах КРС кристаллов $Cd_xHg_{1-x}Te$, в объеме которых присутствуют преципитаты теллура, имеют место дополнительные резонансные пики, отвечающие фононным колебаниям решетки теллура той или иной модификации [7]. Проблема регистрации преципитатов теллура и анализа их распределения по толщине образца до сих пор является актуальной.

[†] E-mail: belog@mig.phys.msu.ru

2. Образцы и методика эксперимента

Исследовались эпитаксиальные слои $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($0.21 < x < 0.23$) p -типа проводимости, выращенные на подложках $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ (111) методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) в запаянной кварцевой ампуле из раствора-расплава на основе теллура. В отличие от случая объемных монокристаллических образцов $Cd_xHg_{1-x}Te$ после процедуры селективного травления в ЭС не было обнаружено включений второй фазы. Это связано с тем, что температура эпитаксиального роста ниже температуры выращивания объемного материала $Cd_xHg_{1-x}Te$ и при этом находится ниже точки максимальной ретроградной растворимости теллура ($630^\circ C$).

Подложки $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$, ориентированные в направлении (111), вырезались из кристаллов, выращенных при использовании вертикального варианта метода Бриджмена из расплава, близкого по составу к стехиометрическому. После операций шлифовки и химико-механической полировки образцы имели диаметр 30–50 мм, толщину 750 ± 50 мкм. Структурное совершенство образцов $CdZnTe$ исследовалось с помощью методов металлографии. В использовавшихся нами подложках $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ плотность дислокаций составляла $N_d \leq 4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, двойники и включения второй фазы отсутствовали.

Результаты, полученные с помощью метода вторично-ионной масс-спектрографии (ВИМС) (Perkin-Elmer PHI 550), позволили сделать вывод об отсутствии в ЭС остаточных примесей. Измерения электрофизических параметров проводились при комнатной температуре и температуре жидкого азота по методу Вандер-Пау; коэффициент Холла измерялся при значении индукции магнитного поля 1.5 Тл; удельное электрическое сопротивление измерялось при выключенном магнитном поле. Непосредственно после выращивания концентрация дырок в образцах при температуре измерений $T = 77.3 \text{ К}$ составляла $(1.0\text{--}2.0) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, подвижность $\sim 300 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Для уменьшения концентрации носителей заряда до уровня $(0.5\text{--}2.0) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ образцы подвергались отжигу в насыщенных парах ртути, однако в ряде случаев понизить концентрацию дырок в ЭС до нужной величины не удалось. Параметры некоторых ЭС приведены в табл. 1. Для проведения исследований были выбраны три образца приблизительно равного состава для облегчения процедуры идентификации резонансных пиков в спектрах КРС, которые различались между собой по концентрации свободных носителей заряда.

Спектры комбинационного рассеяния света были получены в геометрии обратного рассеяния квантов света при первичном воздействии с помощью Ag^+ -лазера на длинах волн 488 и 514.5 нм. В состав установки входил двойной монохроматор Jobin-Yvon T64000 и охлаждаемый до 78 К GaAs-фотоумножитель. Для исследования микроструктуры образцов использовался металлографический микроскоп Olympus. В этом случае лазерный луч фокусировался на образце в пятно диаметром 2 мкм.

Таблица 1. Параметры ЭС $Cd_xHg_{1-x}Te/Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$

Номер образца	Состав x	Тип проводимости	Концентрация дырок 10^{16} см^{-3} ($T = 77.3 \text{ К}$)	Толщина слоя, мкм
2–4	0.217	p	1.6	30
5–1	0.229	p	6.4	30
8–2	0.212	p	16	28

Регистрация оптических спектров производилась на свежем сколе исследуемого образца от поверхности ЭС к подложке с шагом 2 мкм. Несколько измерений были сделаны и в самой подложке. Во избежание необратимых тепловых воздействий на образец или его деградации, образец охлаждали до температуры 85 К, а также варьировали мощность накачки Ag^+ -лазера от 1 до 10 мВт. Таким образом, плотность мощности лазерного излучения на поверхности материала достигала значений 30–140 кВт/см². Деградация поверхности или другие необратимые процессы в исследованных образцах имели место при плотностях лазерного излучения, на порядок превосходящих те, которые использовались при регистрации КРС спектров. Совмещенная с микроскопом ССD-камера позволяла на мониторе визуально наблюдать за состоянием поверхности объекта в процессе регистрации оптических КРС спектров. В ряде случаев проводились повторные измерения в одной и той же точке образца для того, чтобы убедиться в полной воспроизводимости результатов измерений и в отсутствии каких-либо изменений в спектральных зависимостях.

3. Результаты измерений и их обсуждение

Для материалов с кристаллической структурой типа цинковой обманки, в частности для $Cd_xHg_{1-x}Te$, с ориентацией $\langle 111 \rangle$ и $\langle 122 \rangle$, продольные LO и поперечные TO оптические моды решеточных колебаний, согласно правилам отбора, проявляются в спектрах комбинационного рассеяния света. Для других конфигураций рассеяние квантов света на продольных колебаниях может иметь место лишь в случае каких-либо нарушений кристаллической структуры, вызванных, например, наличием в образце примесных центров, а также структурных дефектов. В первом случае становятся активными и моды колебаний Фрёлёховского типа, которые, кстати сказать, проявляются наряду с разрешенными правилами отбора модами колебаний. Для материала $Cd_{0.25}Hg_{0.75}Te$ частоты основных оптических фононов должны иметь следующие значения ($T = 295 \text{ К}$): $\omega_{TO}^{HgTe} = 119.5 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{LO}^{HgTe} = 140.5 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{LO}^{CdTe} = 158 \text{ см}^{-1}$.

Пики КРС, полученные в области активных фононных колебаний $Cd_xHg_{1-x}Te$ 1-го порядка, имели сложную форму (рис. 1). В процессе подгонки расчетной кривой к экспериментальной выяснилось, что оптимальный

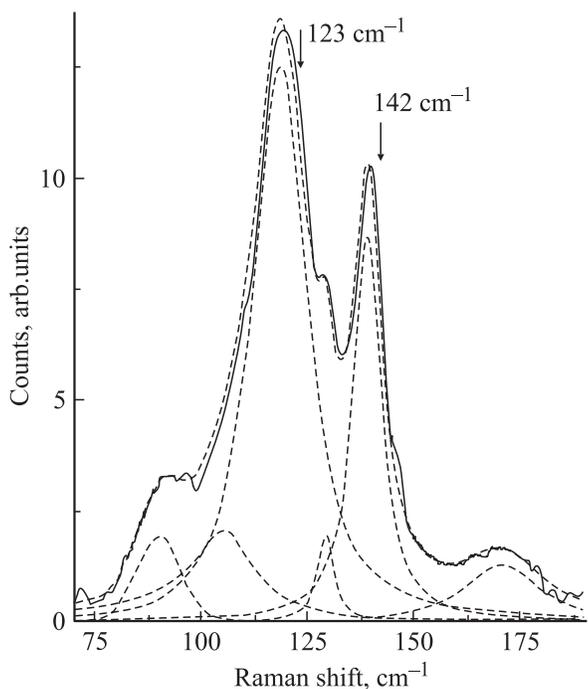
Таблица 2. Значения частот, соответствующих резонансным пикам в спектрах КРС, и принадлежность этих пиков к модам колебаний $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

Номер пика	Спектральное положение (cm^{-1})	Принадлежность	Ссылка
1	85	Продольное акустическое колебание в подрешетке HgTe	[7]
2	90	E -мода колебаний кристаллического теллура	[4]
	107–108	Атомы Hg в узлах подрешетки теллура (антиструктурный дефект)	[11]
	105	Атомы теллура в узлах подрешетки HgTe	[8]
3	107	Вакансии ртути	[7]
	116.5	TO_{HgTe}	[10]
4	123	Тригональный теллур (мода A_1)	[12]
	126	Преципитаты теллура	[4,7]
5	139.5	LO_{HgTe}	[8]
6	142	Тригональный теллур (E -мода колебаний)	[7]
	144	Преципитаты теллура	[7]
7	157.5	LO_{CdTe} (TO_{CdTe})	[8]

результат удается получить, используя процедуру сложения семи гауссианов. Пример подобного разложения экспериментального КРС спектра на составляющие его гауссианы показан на том же рис. 1 для образца 5–1. Спектральное положение каждого из семи пиков соответствует определенному резонансному колебанию в материале $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (табл. 2). Анализ спектров КРС, полученных с применением излучения Ar^+ -лазера на длине волны 514.5 нм, позволил получить информацию и о колебательных свойствах подрешетки HgTe. При изменении состава $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ от $x = 0$ до $x = 0.25$ значение энергетического зазора E_1 приближается к

энергии излучения Ar^+ -лазера, работающего на длине волны 514.5 нм (2.401 эВ). Таким образом, запрещенная правилами отбора мода продольных оптических колебаний подрешетки HgTe (LO_{HgTe}) не должна была появляться в спектрах комбинационного рассеяния света вплоть до значений $x = 0.25$. Тем не менее подобное резонансное колебание наблюдается достаточно устойчиво в спектрах исследованных образцов. В работах других авторов [8] приводятся похожие результаты при исследовании процессов комбинационного рассеяния света в монокристаллических образцах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. В нашем случае ожидать появления моды LO_{HgTe} можно было с большей степенью вероятности по той причине, что исследовались эпитаксиальные пленки, в которых, как известно, структурное совершенство хуже, чем в объемных материалах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Разупорядочение кристаллической структуры, вызванное теми или иными причинами, вносит изменения в процессы рассеяния квантов света в реальных твердых растворах, что сказывается на уширении резонансных пиков и обуславливает появление мод колебаний, запрещенных правилами отбора.

Следует обратить внимание на то, что в табл. 2 указаны две возможности идентификации пиков 4 и 6. Это либо тригональный теллур, либо преципитаты теллура. В последнем случае имеется в виду область кристалла размером несколько нанометров с высокой плотностью вакансий атомов того или иного сорта (или всех сразу) в катионной подрешетке. Эта область должна представлять собой избыточное по отношению к остальному объему кристалла скопление атомов теллура, несколько смещенных из своего положения равновесия. Для точного определения величины подобного смещения необходимо провести дополнительные эксперименты, предпочтительно с использованием методов EXAFS-спектроскопии. Фазовая граница между нанопреципитатом теллура и окружающей его областью кристалла отсутствует. С одной стороны, это должно привести к изменению спектрального положения пиков КРС по отношению к металлическому теллуру, с

**Рис. 1.** Спектр КРС образца 5–1. Штриховыми линиями показаны гауссианы, на которые раскладывался экспериментальный спектр.

другой стороны, можно предположить, что указанные пики будут смещены из-за возникших в этой области кристалла упругих напряжений. На наш взгляд, отсутствие фазовой границы является следствием того, что не произошло локальной перестройки кристаллической решетки в области образования нанопреципитата теллура, поэтому влияние упругих напряжений не будет столь существенным. Если мы рассмотрим случай, когда скопление атомов теллура происходит спонтанно в процессе охлаждения кристаллов $Cd_{1-y}Zn_yTe$ или $Cd_xHg_{1-x}Te$, после их выращивания, в виде кластеров или фазовых образований размером в несколько мкм, то здесь картина будет иной. Атомы теллура выстраиваются в отличном от основного кристалла порядке с другой симметрией, образуя плотноупакованные цепочки и формируя свою кристаллическую структуру. Вследствие этого в пограничном слое (включение/матрица) возникают упругие деформации, влияние которых возрастает с уменьшением линейного размера подобного включения. Это происходит по той причине, что отношение количества атомов, формирующих переходный слой, к количеству атомов, находящихся в объеме теллурических образований, увеличивается. Авторы работ [5,9] считают, что последние имеют тригональную симметрию. В отличие от них в работе [4] на основании результатов рентгено-дифракционного анализа (РДА) сделан вывод о том, что преципитаты теллура в CdTe формируют локальную ромбоэдрическую кристаллическую решетку. Следует обратить внимание на тот факт, что в этой же работе [4] говорится о присутствии в спектрах РДА дополнительных пиков, которые могут свидетельствовать о существовании в образце теллурических включений других модификаций. Мы, со своей стороны, провели комплекс исследований по выявлению различных фаз Te в кристаллах $Cd_xHg_{1-x}Te$. Их легко различить по картине селективного травления. В ряде случаев имели место включения теллура ромбоэдрической, иногда — тригональной фазы; при этом наблюдались изменения в их КРС спектрах. Таким образом, мы посчитали возможным по-разному интерпретировать природу появления резонансных пиков в спектрах КРС в области мод колебаний Te.

В нашем случае можно полностью исключить присутствие в объеме ЭС каких-либо модификаций аморфного теллура. Во-первых, последний кристаллизуется при $T = 280$ К, а во-вторых, его КРС спектр в общих чертах аналогичен спектральной зависимости полной плотности колебательных состояний. При этом в спектре должен присутствовать интенсивный широкий пик на частоте 157 $см^{-1}$, что заметно выше любого однофононного возбуждения в кристалле Te.

Необходимо отметить тот факт, что в экспериментальных спектрах КРС всех образцов отсутствовали пики резонансного рассеяния 2-го порядка. При использовавшихся мощностях и длинах волн лазерного излучения можно было бы ожидать появления в спектрах КРС резонансных пиков типа $2TO_{HgTe}$, $2LO_{HgTe}$, $2TO_{CdTe}$ и

$LO_{HgTe} + LO_{CdTe}$, $TO_{HgTe} + LO_{HgTe}$. Подобные моды колебаний наблюдались в работе [8], но на монокристаллических образцах. Для этого потребовалось регистрировать КРС спектры, используя большие времена интегрирования сигнала и предельно малую скорость сканирования. В нашем случае в образцах $Cd_xHg_{1-x}Te$ состава $x \approx 0.2$ указанные пики должны были бы иметь место на частотах $\approx 233, 279, 315, 297$ и 256 $см^{-1}$ соответственно, если принять во внимание, что моды колебаний подрешетки CdTe располагаются на частотах ($x \approx 0.22$, $T = 85$ К) $\omega_{LO1}(\omega_{TO1}$ [8]) = 157.5 $см^{-1}$, а подрешетки HgTe — на $\omega_{LO2} = 139.5$ $см^{-1}$, $\omega_{TO2} = 116.5$ $см^{-1}$ [10]. Вместо этого в экспериментальных КРС спектрах, полученных со стороны поверхности, а также по сколу в непосредственной близости от поверхности образцов наблюдался пик в области частот $\omega \approx 415$ $см^{-1}$, появление которого может быть обусловлено процессами рассеяния фотонов 3-го порядка ($3LO_1$), что, на первый взгляд, маловероятно, и для полного выяснения его природы требуется проведение дополнительных исследований. Кроме того, как следует из сказанного, появление данного пика имело место при регистрации спектров КРС от различных кристаллографических плоскостей. Можно высказать предположение, что указанный выше пик обусловлен комбинацией LO- и TO-фононов, отвечающих границе зоны Бриллюэна.

Расчет частот локальных колебаний, появление которых в экспериментальных оптических спектрах может быть обусловлено антиструктурными дефектами, такими, в частности, как встраивание атомов кадмия в подрешетку HgTe или появление атомов ртути на месте атомов кадмия в подрешетке CdTe, и, наконец, антиструктурным теллуриком в той или иной из них, можно провести, используя следующие соотношения для конкретного значения x :

$$\omega^2(Cd : HgTe) = \frac{1}{m_{Cd}} (d_{Cd-Te} + d_{Hg-Cd}), \quad (1)$$

$$\omega^2(Hg : CdTe) = \frac{1}{m_{Hg}} (d_{Cd-Te} + d_{Cd-Hg}), \quad (2)$$

$$\omega^2(Te : HgTe) = \frac{1}{m_{Te}} (d_{Hg-Te} + d_{Te-Te}), \quad (3)$$

$$\omega^2(Te : CdTe) = \frac{1}{m_{Te}} (d_{Cd-Te} + d_{Te-Te}). \quad (4)$$

Здесь d_n — силовые константы, принимающие следующие значения ($x = 0.22$, $T = 78$ К): $d_{Cd-Te} = 95.4$ Н/м, $d_{Hg-Cd} = 95.4$ Н/м, $d_{Hg-Te} = 104.8$ Н/м [9], $d_{Te-Te} = 68.1$ Н/м; m_n — массы соответствующих ионов. В результате проделанных вычислений были получены значения частот указанных локальных мод, которые оказались равными: $\omega_{Te:HgTe} = 152.9$ $см^{-1}$, $\omega_{Te:CdTe} = 146.9$ $см^{-1}$, $\omega_{Hg:TeTe} = 107.1$ $см^{-1}$ для состава материала $x = 0.22$. Расчет резонансной частоты колебаний отдельно взятой пары атомов Te—Te (например, в отдельной цепочке атомов теллура) приводит к значению $\omega_{Te-Te} = 179$ $см^{-1}$ [13].

Необходимо отметить тот факт, что существует несколько интерпретаций принадлежности пика КРС под номером 2 к той или иной моде колебаний. В табл. 2 представлены три варианта, два из которых практически диаметрально противоположны. В дополнение к ним можно еще добавить возможность рассеяния квантов света на двухфононной комбинации типа $LO-TA$ в этом же спектральном интервале [14], если принять во внимание, что частоты поперечных акустических фононов в точках X и L зоны Бриллюэна $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x \approx 0.2$) равны соответственно: $TA(X) = 29 \text{ см}^{-1}$, $TA(L) = 25 \text{ см}^{-1}$ [15]. В [7] говорится, что указанная мода колебаний ($105-108 \text{ см}^{-1}$) должна соответствовать вакансиям ртути, ее появление наблюдали в спектрах КРС $p-Cd_xHg_{1-x}Te$ и не наблюдали в $Cd_xHg_{1-x}Te$ n -типа проводимости. В наших экспериментах было отмечено, что появление этой моды имело место при различных энергиях лазерного возбуждения на длинах волн 488 и 514.5 нм в ЭС $p-Cd_xHg_{1-x}Te$, которые после их выращивания подвергались отжигу в парах ртути при температуре $T = 350^\circ\text{C}$. Как правило, после подобной процедуры концентрация вакансий ртути значительно уменьшается, что должно повлечь за собой исчезновение моды 107 см^{-1} , если ее появление обусловлено этими вакансиями. Необходимо еще обратить внимание на то обстоятельство, что рассчитанная согласно (1)–(4) частота последней из перечисленных мод колебаний совпадает с приведенной в табл. 2 под номером 2. Исходя из сказанного, мы придерживаемся версии, что ее присутствие в спектрах КРС обусловлено антиструктурными дефектами типа Hg_{Te} [11].

На рис. 2, $a-2, c$ показано спектральное положение всех мод колебаний, указанных в табл. 2. Начало отсчета по шкале абсцисс совпадает с поверхностью ЭС. Соответственно гетерограница $Cd_xHg_{1-x}Te/CdZnTe$ находится от нее на расстоянии 28–30 мкм (на рисунке она показана вертикальным отрезком прямой линии). Сначала обратим внимание на структурное совершенство подрешетки $HgTe$, анализируя положение пиков КРС, соответствующих модам ее колебаний (под номерами 3 и 5). В 1 и 2 образцах (рис. 2, a, b) наблюдается подобие в характере поведения низкочастотной и высокочастотной вибрационных мод $HgTe$, а их спектральное положение практически совпадает с частотами основных оптических фононов $HgTe$, указанных в табл. 2. Имеют место небольшие отклонения ($\sim 0.5-1 \text{ см}^{-1}$) в приповерхностной ($\sim 3 \text{ мкм}$) области ЭС. В случае образца 3 подобные отклонения намного больше, $\sim 1-2 \text{ см}^{-1}$ для TO_{HgTe} и $\sim 1-3 \text{ см}^{-1}$ для LO_{HgTe} , и они заметнее в центральной области ЭС. По характеру их смещения можно предположить, что подрешетка $HgTe$ в образце 3, особенно в середине слоя, упруго напряжена (сжата). Этот вывод нельзя, однако, однозначно подтвердить или опровергнуть на основании результатов анализа поведения других вибрационных мод. Если обратить внимание на моду под номером 2 (107 см^{-1}), то ее положение существенно меняется от поверхности к границе ЭС

во 2 и 3 образцах. Причем отклонения от предсказанного значения (107 см^{-1}) столь велики (в некоторых точках слоя вплоть до 5.5 см^{-1}), что можно подвергнуть сомнению ее принадлежность к колебаниям атомов Hg в узлах теллуровой подрешетки.

Обращает на себя внимание то, что в спектрах КРС исследованных образцов отсутствует какая-либо структура на частоте 132 см^{-1} , обусловленная LO -фононно-межподзонным резонансом в инверсном слое. Иногда считается [16], что интенсивность этой моды может служить параметром, характеризующим качество поверхности кристалла. В нашем случае ее отсутствие логичнее интерпретировать в свете свободной от инверсного слоя поверхности исследованных ЭС $Cd_xHg_{1-x}Te$. Следующее, о чем следует упомянуть, касается отсутствия каких-либо пиков в спектрах КРС исследованных образцов на частотах $133-135 \text{ см}^{-1}$, появление которых в ряде работ связывается с кластерной модой, имеющей симметрию Γ_1 [17], или с резонансной модой кластера, состоящего из одного атома Cd и трех атомов в подрешетке теллура [16]. Отсутствие данной колебательной моды в спектрах исследованных образцов в настоящей работе образцов можно рассматривать как опосредованное доказательство статистически равномерного (в микромасштабе) распределения основных компонентов в объеме твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Остановимся подробнее на анализе возможного распределения избыточного теллура в объеме ЭС и в прилегающей к нему интерфейсной области. Из приведенных рис. 2, $a-2, c$ можно видеть, что в окрестности границы слой-подложка происходит изменение положения ряда пиков, в частности 1, 4, 6. Все они в той или иной степени связаны с присутствием в ЭС избытка теллура. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что в исследованных образцах теллуровые преципитаты скапливаются в окрестности границы слой-подложка и в приповерхностной области, практически отсутствуя в центральной ($\sim 10-15 \text{ мкм}$) части ЭС. Это не удивительно, так как в процессе отжига образцов, проведенного после получения ЭС при температурах $T = 340-380^\circ\text{C}$ в течение 4–6 ч в насыщенных парах ртути, должна иметь место диффузионная миграция структурных дефектов в направлении границ ЭС. Полученные результаты находятся в согласии с данными работы [2], авторы которой, анализируя спектры КРС и катодolumинесценции объемных образцов $CdTe$, прошедших отжиг в парах Ga и Cd при $T = 500-600^\circ\text{C}$, пришли к выводу, что преципитаты Te начинают исчезать в центральной части образца, мигрируя к его границам. Дополнительно к этому было отмечено, что мелкие теллуровые преципитаты отжигаются в течение нескольких часов, в то время как для отжига крупных ($5-10 \text{ мкм}$) требуется порядка 22 ч.

В том случае, когда включения теллура находятся в напряженном сжатом состоянии, их резонансные пики должны быть смещены в область меньших волновых чисел [12]. В противном случае, если имеют место

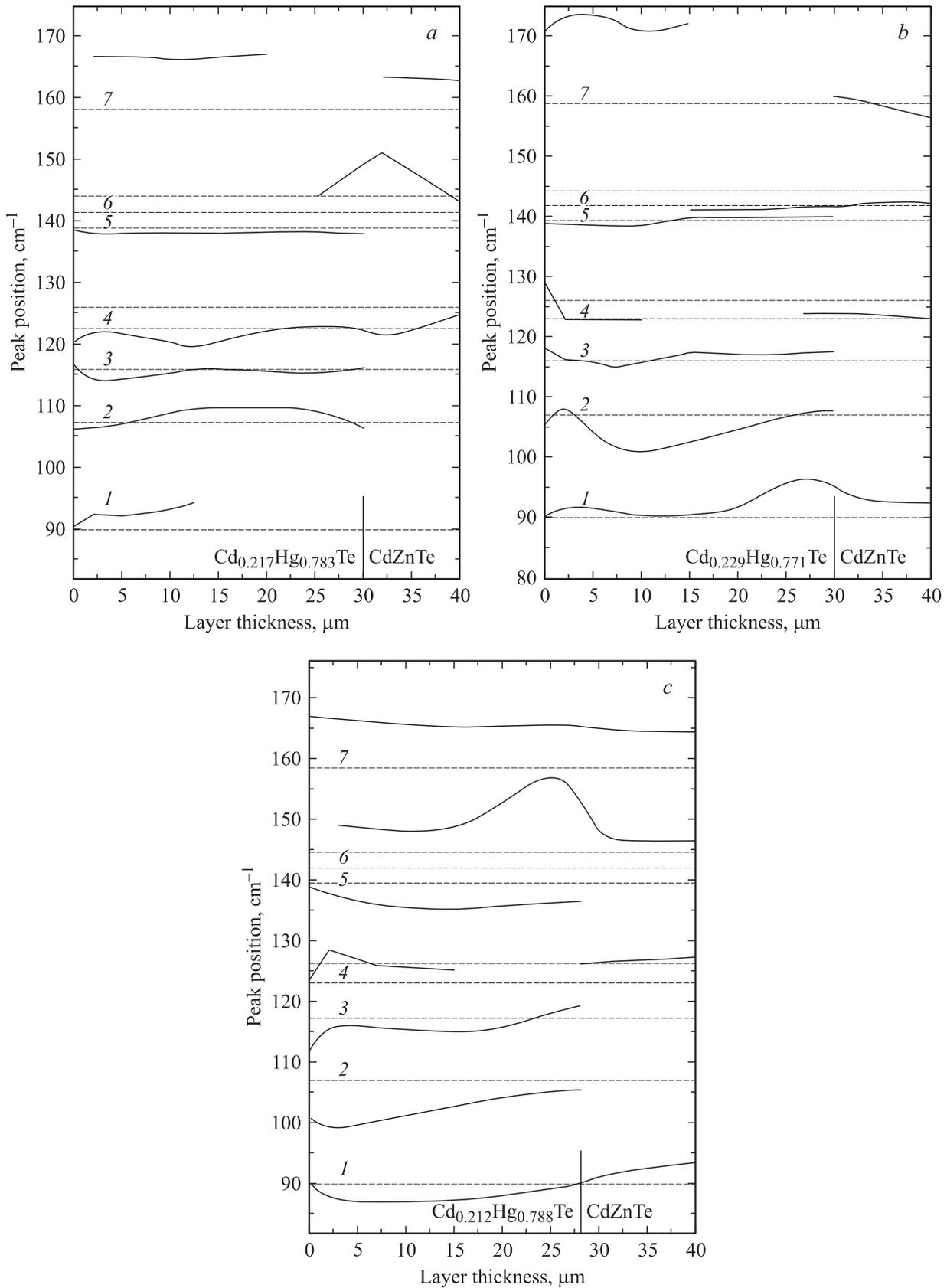


Рис. 2. Взаимное расположение резонансных пиков, на которые раскладывались спектры КРС, полученные на образцах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ состава: *a* — $x = 0.217$, *b* — $x = 0.229$, *c* — $x = 0.212$, по глубине ЭС. Номера пиков соответствуют модам колебаний, перечисленным в табл. 2.

упругие напряжения типа растяжения, они смещаются в обратную сторону. Коэффициент термического расширения тригонального теллура анизотропен, достигает своего максимального значения в направлении, совпадающем с осью теллуровой цепочки. Поэтому если предположить, что включения Те формируют протяженную структуру, то можно в первом приближении предсказать их преимущественную пространственную ориентацию по сдвигу соответствующих пиков рассеяния в спектрах КРС при понижении температуры образца. В том случае, когда ось *C* цепочки атомов Те ориентирована перпендикулярно к поверхности образца, спектральное смещение колебательной моды A_1 (123 см^{-1}) не должно быть столь заметным по сравнению с тем, когда эта ось параллельна поверхности. Так как в исследованных нами ЭС $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, в отличие от объемных кристаллов $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, включения теллура не имели места, различное изменение спектрального положения мод E и A_1 можно трактовать как изменение преимущественной геометрической формы и среднего размера нанопреципитатов Те. Следовательно, анализируя разность частот, соответствующих обсуждаемым модам колебаний, по толщине слоя, можно получить информацию о том, изменяется ли форма теллуридных преципитатов.

Если теперь обратиться к экспериментальным данным, то можно видеть, что в спектрах КРС образца 3 мода A_1 отсутствует, в образце 2 она имеет место быть только в непосредственной окрестности границ ЭС, и лишь в первом из образцов ее присутствие наблюдается на всем протяжении от поверхности пленки до ее границы и распространяется в подложку. Причем поведение данной моды не монотонно. Она отклоняется на $2\text{--}2.5 \text{ см}^{-1}$ в области интерфейса и в середине ЭС, на расстоянии $12\text{--}15 \text{ мкм}$ от ее поверхности (рис. 2, *a*). Следовательно, можно предположить, что форма теллуридных преципитатов в первом образце меняется от границы слой-подложка к поверхности. При этом спектральное поведение других теллуридных колебательных мод (моды I и 6) в этом ЭС в зависимости от пространственной координаты коррелирует с модой A_1 (номер 4). Интересно отметить, что пики резонансного рассеяния квантов света, отвечающие собственно включениям теллура в объемном материале $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ и располагающиеся на частотах 126 и 144 см^{-1} , практически отсутствуют в спектре КРС первого ЭС, а E -мода колебаний (90 см^{-1}) появляется лишь в приповерхностной области, смещена в сторону больших волновых чисел, и это смещение максимально в той части образца, где претерпевает наибольший сдвиг мода A_1 , но направлено в обратную сторону. Подобная ситуация может быть следствием того, что в эпитаксиальном слое могут иметь место локальные упругие напряжения кристаллической решетки. Это вполне непротиворечивый вывод, который в какой-то мере подтверждается и поведением колебательной моды под номером 3 (TO_{HgTe}). Изменение ее спектрального положения по длине ЭС происхо-

дит в противофазе с обсуждавшейся выше модой 4. В образцах под номерами 2 и 3 мода A_1 появляется только в области интерфейса со стороны подложки и в приповерхностной области ЭС. В подложках указанных образцов изменение ее спектрального положения при понижении температуры образца происходит в противоположные стороны относительно 123 см^{-1} (рис. 2, *b, c*), что, как указывалось в предыдущем абзаце, может свидетельствовать о различной пространственной ориентации теллуридных включений. По мере приближения к границе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ эта мода колебаний стремится занять положение $\sim 123 \text{ см}^{-1}$.

Существенно по-разному ведет себя мода колебаний под номером 6 ($142, 144 \text{ см}^{-1}$). Так, например, она практически отсутствует в ЭС под номером 1, переходит из объема подложки в слой, располагаясь на частотах $142\text{--}142.5 \text{ см}^{-1}$, простирается до середины ЭС под номером 2 и проявляет сложный характер своего поведения в третьем случае. Сложность заключается в том, что и в подложке $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ и в ЭС $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ее положение оказывается значительно смещенным в сторону больших частот. Более того, как это видно из рис. 2, *c*, на протяжении примерно 18 мкм от границы слой-подложка подобное смещение оказывается столь существенным, что можно подвергнуть сомнению принадлежность моды 6 к колебаниям атомов, составляющих преципитат теллура. Скорее всего в этой области ЭС может проявляться мода колебаний, обусловленная LO_{CdTe} (TO_{CdTe}). А именно в ЭС под номером 3 могут иметь место не только нанопреципитаты теллура, но и более сложные образования, влияющие на колебательные свойства подрешетки CdTe. Этот вывод может быть частично подтвержден результатами исследований, отражающими характер изменения моды колебаний под номером 1 (E -мода колебаний теллура, 90 см^{-1}). Как и в предыдущем случае, она практически отсутствует в первом ЭС, во втором ЭС занимает близкое к равновесному положение, отклоняясь от него лишь в приграничной с подложкой области слоя, а в третьем слое, будучи смещенной на несколько обратных сантиметров в меньшую от равновесного значения ($\omega = 90 \text{ см}^{-1}$) сторону, при пересечении границы $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ начинает отклоняться в противоположном направлении. Это может быть связано с изменением знака упругих напряжений в области слой-подложка в третьем ЭС. Судя по величине сдвига пиков КРС 1 и 6, их влияние на колебательные свойства теллуридной подрешетки значительны, что сказывается и на изменении характера колебаний катионной подрешетки.

На рис. 3, *a-3, c* представлены данные, отражающие характер изменения интенсивности колебательных мод, перечисленных в табл. 2, по глубине ЭС. Сопоставляя эти результаты можно предположить, что в первом из образцов структурные нарушения подрешетки HgTe в основном имеют место в приповерхностной области ЭС, ($0\text{--}7$) мкм (моды колебаний 3 и 5; их интенсивность

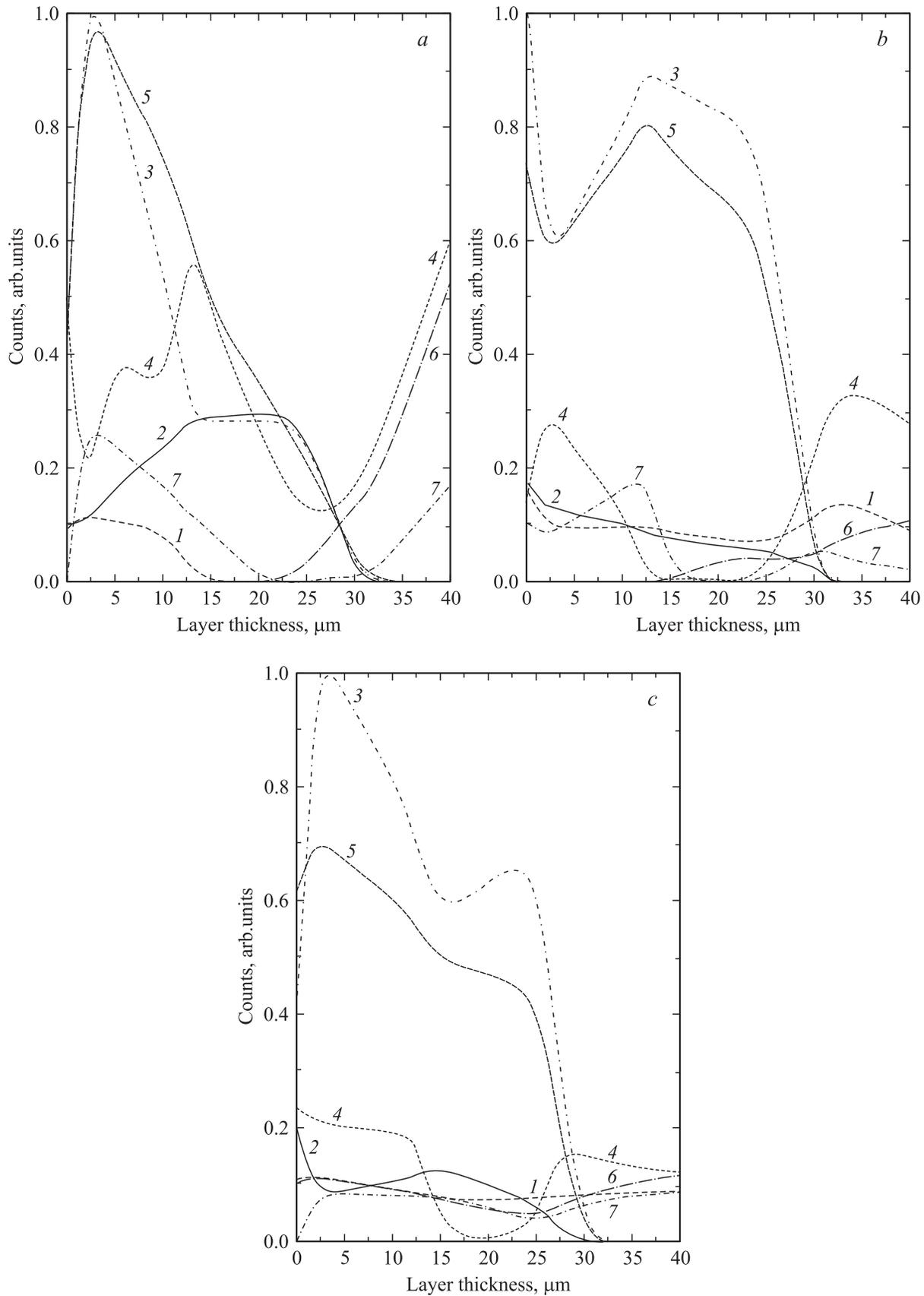


Рис. 3. Распределение интенсивности мод колебаний, перечисленных в табл. 2, в спектрах КРС исследованных образцов ЭС $Cd_xHg_{1-x}Te$. Обозначения соответствуют рис. 2.

резко спадает при приближении к границе слой–подложка). В образце 2 они распространяются почти на всю глубину слоя, максимально проявляясь в той половине ЭС, которая примыкает к подложке. В третьем случае (рис. 3, *c*) реализуется ситуация, объединяющая в себе первые два варианта. Сравнивая этот вывод с результатами проведенного выше анализа данных, представленных на рис. 2, *a–2, c* можно видеть, что в последнем, третьем ЭС, сдвиг частоты указанных выше мод от невозмущенного положения максимален. Следовательно, по совокупности приведенных рассуждений, можно сделать вывод о том, что упругие напряжения в подрешетке HgTe наиболее существенны в третьем образце. Опосредованное подтверждение сделанному выше выводу можно найти, анализируя зависимость изменения интенсивности колебательной моды под номером 2, соответствующей вакансиям ртути, по глубине слоя. Для образцов 2 и 3, как это видно из рис. 3, *b* и 3, *c*, распределение интенсивности колебаний данной моды по эпитаксиальному слою в общих чертах аналогично тому, как это имело место для мод 3 и 5. В противоположность этому, в первом ЭС (рис. 3, *a*) подобного сходства не наблюдается. Более того, начиная от середины слоя и до его поверхности, колебательные моды 3, 5 и 2 ведут себя существенно по-разному. Таким образом, можно предположить, что вакансии ртути не являются по крайней мере основным источником упругих напряжений в подрешетке HgTe. Здесь следует обратить внимание на интенсивность своего проявления моды под номером 7, отражающей состояние дел в подрешетке CdTe (LO_{CdTe}), в ЭС. Во всех трех случаях изменение интенсивности этой моды подчиняется тому же самому закону, как и для подрешетки HgTe. Следовательно, с достаточной степенью вероятности можно утверждать, что не только и не столько отдельные катионные вакансии могут быть ответственны за возникновение упругих напряжений в исследованных нами эпитаксиальных слоях $Cd_xHg_{1-x}Te$, сколько их комплексы. Необходимо отметить, что на основании полученных в данной работе результатов проследить возможное участие примесных атомов в процессе формирования подобных образований не представляется возможным. Тем не менее отметим, что с помощью метода ВИМС выявить присутствие какой-либо преобладающей примеси как в подложках $Cd_{1-y}Zn_yTe$, так и в исследованных слоях $Cd_xHg_{1-x}Te$ выявить не удалось. Вопрос о возможной диффузии цинка из подложки в процессе выращивания эпитаксиального слоя и его распределении по объему ЭС будет рассмотрен в отдельной публикации.

Анализируя характер распределения интенсивности колебательных мод, перечисленных в табл. 2, по глубине эпитаксиальных слоев $Cd_xHg_{1-x}Te/Cd_{1-y}Zn_yTe$, можно предположить, что наиболее активными из них являются решеточные колебания, которые обязаны своим появлением вакансионным комплексам. На наш взгляд, в этой роли могут выступать нанопреципитаты теллура.

4. Заключение

В работе подробно обсуждаются результаты исследований профиля распределения и характера изменения интенсивности решеточных колебаний, инициированных структурными дефектами различной природы, по глубине слоя в эпитаксиальных структурах $Cd_xHg_{1-x}Te/CdZnTe$. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что в отличие от объемных кристаллов в эпитаксиальных слоях $Cd_xHg_{1-x}Te$, выращенных методом ЖФЭ, отсутствуют протяженные включения теллура, а имеют место преципитаты теллура нанометрового размера. Прямое доказательство подобного вывода можно получить с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии или EXAFS-спектроскопии. Нанопреципитаты теллура после отжига образцов при температурах 340–380°C перераспределяются в приповерхностной и интерфейсной областях эпитаксиального слоя. Экспериментальные результаты получены с помощью метода комбинационного рассеяния света в микрорежиме по сколу образца, сделанному непосредственно перед проведением измерений. Метод низкотемпературной микро-рамановской спектроскопии экспериментально сложен, интерпретация полученных результатов многомерна, тем не менее он позволяет получить уникальную информацию, порой недоступную при использовании других экспериментальных методов исследования морфологии эпитаксиальных слоев ЭС $Cd_xHg_{1-x}Te/Cd_{1-y}Zn_yTe$ по их глубине с локальностью до 2 мкм.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 03-02-16938.

Список литературы

- [1] M.S. Kwon, J.Y. Lee. *J. Cryst. Growth*, **191**, 51 (1998).
- [2] N.V. Sochinskii, M.D. Serrano, E. Dieguez, F. Agullo-Rueda, U. Pal, J. Piqueras, P. Fernandez. *J. Appl. Phys.*, **77**, 2806 (1995).
- [3] *Травление полупроводников*, пер. с англ. под ред. С.Н. Горина (М., Мир, 1965).
- [4] S.H. Shin, J. Bajaj, L.A. Moudy, D.T. Cheung. *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 68 (1983).
- [5] А.И. Белогорохов, В.М. Лакеев, Л.И. Белогорохова. *ФТП*, **35**, 808 (2001).
- [6] J. Zhu, X. Zhang, B. Li, J. Chu. *Infr. Phys. Technol.*, **40**, 411 (1999).
- [7] I. Hill. *J. Appl. Phys.*, **67**, 4270 (1990).
- [8] Shyama Rath, K.P. Jain, S.C. Abbi, C. Julien, M. Balkanski. *Phys. Rev. B*, **52**, 17 172 (1995).
- [9] D.N. Talwar, M. Vandevyver. *J. Appl. Phys.*, **56**, 1801 (1984).
- [10] P.M. Amirtharaj, N.K. Dhar, J. Baars, H. Seelewind. *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, S68 (1990).
- [11] P.M. Amirtharaj, K.K. Tiong, P. Parayanthal, F.H. Pollack. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1** 1744 (1983).
- [12] W. Richter, J.B. Renucci, M. Cardona. *Phys. St. Sol. B*, **56**, 223 (1973).

- [13] R.D. Yadava, R.K. Bagai, W.N. Borle. J. Electron. Mater., **21**, 1001 (1992).
- [14] A. Polian, R. Le Toullec, M. Balkanski. Phys. Rev. B, **13**, 3558 (1976).
- [15] S.C. Shen, J.H. Chu. Sol. St. Commun., **48**, 1017 (1983).
- [16] A. Ksendzov, F.H. Pollak, P.M. Amirtharaj, J.A. Wilson. Semicond. Sci. Technol., **5**, S78 (1990).
- [17] K.K. Tiong, P.M. Amirtharaj, P. Parayanthal, F.H. Pollack. Sol. St. Commun., **50**, 891 (1984).

Редактор Л.В. Беляков

**Depth control of lattice perfection
of $Cd_xHg_{1-x}Te/CdZnTe$ epitaxial layers
using micro-Raman spectroscopy**

*A.I. Belogorokhov, I.A. Denisov, N.A. Smirnova,
L.I. Belogorokhova**

Institute of Rare Metals,
119017 Moscow, Russia

* Moscow State University (Physics Department)
119899 Moscow, Russia