

Влияние упругих напряжений на ИК спектры решеточных колебаний в эпитаксиальных пленках ZnSe на подложке (001)GaAs

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

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

E-mail: vodopian@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 28 декабря 1998 г.)

Исследованы спектры решеточного ИК отражения эпитаксиальных пленок ZnSe различной толщины на подложке (001)GaAs. Наблюдалось увеличение частоты TO -моды для пленок с толщинами 0.8 и 1.2 μm , превышающими критическое значение $d_{cr} \approx 0.1 \mu\text{m}$ для пары ZnSe/GaAs. Эффект объясняется существованием в пленках областей с остаточным напряжением.

Соединение ZnSe и твердые растворы $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ на его основе, принадлежащие к группе полупроводниковых соединений II–VI, являются перспективными материалами для опто- и микроэлектроники. На их основе создаются различные квантово-размерные структуры: сверхрешетки [1], квантовые точки [2,3], тонкие атомные слои [4,5]. Было установлено, что квантовые ямы и точки являются эффективными излучателями света в голубой области [1,2]. Квантовые точки $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ в матрице ZnSe могут быть использованы для управления волновыми свойствами гетероструктур [3]. Двухатомные слои ZnSe, помещенные на границе раздела между полупроводниками IV/IV или III–V/III–V, приводят к изменениям скачков зон. Для исследования перечисленных структур на основе ZnSe– $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ использовались преимущественно методы структурного анализа и фотолюминесценции. Методы ИК-спектроскопии и комбинационного рассеяния света к ним не применялись. Известно однако, что фононы в низкоразмерных объектах могут отличаться от фононов в объемных образцах того же вещества. Причинами этих отличий могут быть напряжения и корреляционные эффекты.

В нашей работе [6] были впервые измерены спектры решеточного ИК отражения для пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ на подложке (001)GaAs. Частота поперечных оптических фононов для пленок с малым x и толщиной $d < 1 \mu\text{m}$ превышала ее значение для объемных образцов приблизительно на величину 1cm^{-1} . Этот факт вызвал удивление, так как толщины пленок значительно превосходили критическое значение $d_{cr} \approx 0.1 \mu\text{m}$ для пары ZnSe/GaAs [7], и напряжения должны были бы исчезать из-за возникновения дислокаций. В данной работе для более детального исследования явления предприняты измерения решеточного ИК отражения на серии пленок ZnSe/GaAs с толщинами от $d = 0.2$ до $4.2 \mu\text{m}$. Эффект подтвердился для пленок ZnSe толщиной $d = 0.8$ и $1.2 \mu\text{m}$. Произведен расчет изменений частот поперечных и продольных оптических фононов в напряженных пленках. Из сравнения теоретических и экспериментальных значений частот поперечных оптических фононов делается вывод о существовании в пленках с $d > d_{cr}$ областей с остаточным напряжением.

1. Выращивание пленок и измерения

Гетероэпитаксиальные слои ZnSe на GaAs выращивались методом эпитаксии из молекулярных пучков на установке "Катунь", в которой была существенно доработана система формирования молекулярных пучков с целью повышения однородности свойств получаемых слоев. Для контроля эквивалентных давлений молекулярных пучков использовался ионный манометр, дополнительно вмонтированный в установку. Предельное давление остаточных газов в установке составляло 1×10^{-8} Pa.

Эпитаксия проводилась на компенсированные Cr подложки (100)GaAs с разориентацией 3° к направлению $\{110\}$ испарением особо чистых (6N) элементов Zn и Se из индивидуальных молекулярных источников при температуре наращивания $300\text{--}320^\circ\text{C}$. Образцы были выращены при отношении эквивалентных давлений молекулярных пучков Se и Zn, близком к 2, что обеспечило сосуществование на поверхности сверхструктуры, состоящей из смеси реконструкций (1×2) и $c(2 \times 2)$, и соответствующей условиям стехиометрического роста. Скорость роста поддерживалась равной $1 \mu\text{m}$ в час. Более подробно ростовые условия рассматривались в [6].

Спектры длинноволнового ИК отражения в области решеточных колебаний для пленок ZnSe регистрировались дифракционным ИК-спектрометром с оптико-акустическим приемником ОАП-5 в качестве детектора ИК излучения со спектральным разрешением не хуже 1cm^{-1} .

2. Результаты измерений

Измеренный спектр решеточного ИК отражения при 300 K для пленки ZnSe толщиной $d = 1.2 \mu\text{m}$ на подложке GaAs представлен на рис. 1 (кривая 1). Там же показаны расчетный спектр (кривая 2) и спектр отражения подложки GaAs ($\omega_t = 269 \text{cm}^{-1}$, $S = 2.1$) (кривая 3). Из рисунка видно, что спектр отражения тонкой пленки относительно спектра отражения подложки напоминает кривую поглощения пленки. В длинноволновой части экспериментальной кривой отражения наблюдаются частые осцилляции, связанные с интерференцией на подложке GaAs толщиной 400–420 μm . На врезке рис. 1

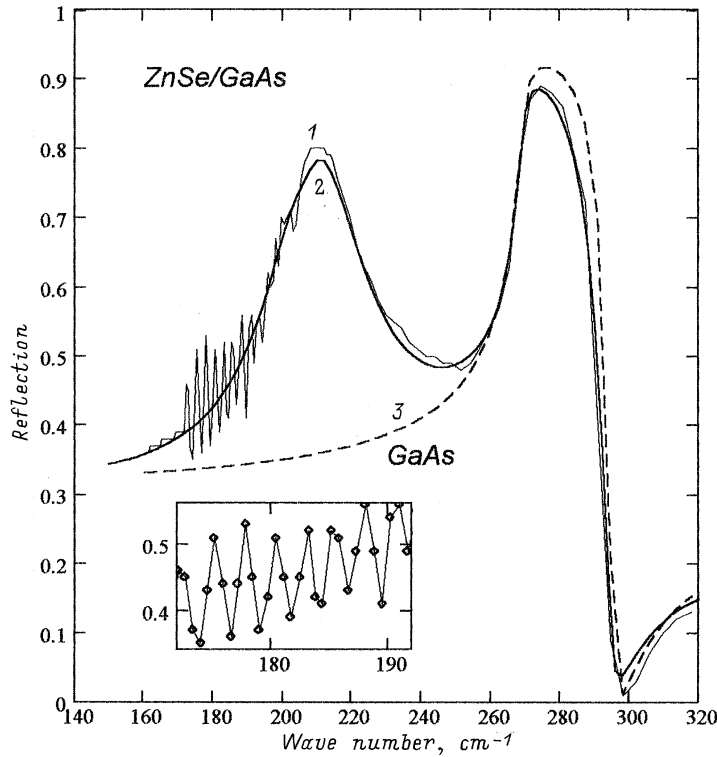


Рис. 1. Спектр решеточного ИК отражения эпитаксиальной пленки ZnSe на подложке (001)GaAs. 1 — экспериментальный спектр, 2 — рассчитанный, 3 — спектр отражения подложки GaAs.

эти осцилляции вместе с экспериментальными точками показаны в увеличенном масштабе для шкалы волновых чисел. Шаг осцилляций составляет примерно 2.5 cm^{-1} (или $0.8 \mu\text{m}$). Показанные на врезке экспериментальные точки демонстрируют также высокое спектральное разрешение прибора (лучше 1 cm^{-1}) при регистрации спектров отражения.

Для определения характеристик оптически активных фононов в пленке (частоты, силы осциллятора и параметра затухания) проводился математический анализ спектров. Рассматривалась модельная структура, образованная тонкой пленкой толщиной d с диэлектрической функцией $\varepsilon_f(\omega)$ и полубесконечной подложкой с диэлектрической функцией $\varepsilon_s(\omega)$ в предположении однородности пленки по толщине. Амплитудный коэффициент отражения при нормальном падении света для такой модельной структуры имеет вид [8]

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

где

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

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

λ — длина волны ($= 10000/\omega$). Коэффициент отражения $R(\omega)$ связи с (1) соотношением $R(\omega) = |r_{1fs}(\omega)|^2$.

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

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

При расчете коэффициента отражения $R(\omega)$ в формуле для $\varepsilon_f(\omega)$ варьировались частота j -ой TO -моды ε_{ij} , ее сила осциллятора S_j и параметр затухания γ_j . Рассчитанный спектр отражения на рис. 1 показан кривой 2. Видно хорошее совпадение рассчитанного и экспериментального спектров.

Значения частот TO -моды для пленок ZnSe различной толщины и объемного образца ZnSe представлены на рис. 2. Измерения на объемном образце проводились на том же приборе и в той же геометрии, что и для пленок. Из рисунка видно, что для образцов с толщиной пленок $d = 0.8$ и $1.2 \mu\text{m}$ частоты TO -моды превышают их значение для объемного образца. Вертикальные отрезки изображают ожидаемую ошибку измерения, которая в основном связана со спектральным разрешением прибора и неучетом интерференции в формуле (1). Эта ошибка одинакова для всех образцов вследствие почти полной идентичности подложек и условий измерения. Таким образом, превышение значений частоты TO -моды для пленок с $d = 0.8$ и $1.2 \mu\text{m}$ над их значениями в пленках с $d \geq 1.6 \mu\text{m}$ и объемном образце устанавливается достаточно надежно. Понижение частот TO -моды для очень тонких пленок ($d = 0.55$

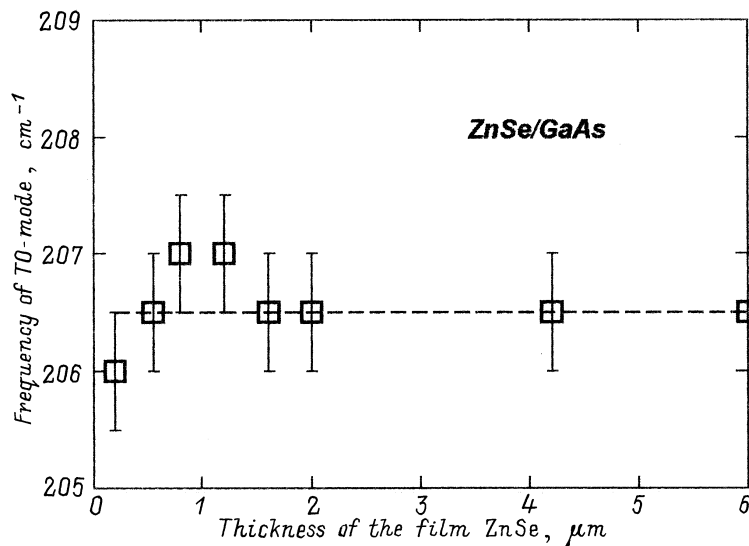


Рис. 2. Зависимость частоты поперечного оптического фона пленки ZnSe от толщины пленки. Штриховая линия соответствует значению этой частоты для объемного образца.

и $0.2 \mu\text{m}$) связано, по-видимому, с растущей ошибкой выделения слабого сигнала пленки ZnSe на фоне сигнала подложки.

Прежде чем делать окончательные выводы о природе наблюдаемого эффекта, проведем теоретические оценки.

3. Расчет изменений частот оптически активных мод в пленке под воздействием напряжений

В модели жестких ионов выражения для квадратов частот оптически активных фононов имеют вид

$$\omega_i^2 = \frac{1}{\mu} \left[K_0 - \frac{4\pi e^{*2}}{3 V_0} \right], \quad \omega_l^2 = \frac{1}{\mu} \left[K_0 + \frac{8\pi e^{*2}}{3 V_0} \right], \quad (3)$$

где μ — приведенная масса, V_0 — объем элементарной ячейки, e^* — эффективный заряд, K_0 — силовая константа, определяемая короткодействующей частью взаимодействия.

Под воздействием напряжений происходит изменение константы K_0 и членов в (3), обязанных кулоновскому взаимодействию. Расчет этих изменений произведем в рамках приближения жестких ионов, ограничиваясь учетом короткодействующих взаимодействий между ближайшими соседями. Угловыми силами пренебрежем, так как они в ZnSe на порядок величины слабее центральных [9]. Энергия взаимодействия, приходящаяся на один ион, положительный или отрицательный, для интересующей нас кристаллической структуры сфалерита имеет вид

$$U = U_k + U_c = \lambda \sum_{i=1-4} \exp(-r_{0i}/\rho) + U_c, \quad (4)$$

где $r_{0i} = |\vec{r}_0 - \vec{r}_i|$ — расстояние между ионом, расположенным в центре тетраэдра (0), и ионами в его вершинах

($i = 1-4$). В случае недеформированной структуры энергия кулоновского взаимодействия представляется в виде $U_c = -\frac{\alpha e^{*2}}{R}$, где R — расстояние между ближайшими разноименными ионами, $\alpha = 1.6381$ для структуры сфалерита.

Расположение группы ближайших ионов в напряженной пленке, выращенной на подложке с ориентацией (001), показано на рис. 3. Из-за различия постоянных решеток пленки и подложки куб, в который вписывается тетраэдр, превращается в правильную призму с квадратом в основании. Стороны призмы вдоль осей x , y и z имеют соответственно длины $b/2$, $b/2$, $c/2$, где $b = a + \Delta b$, $c = a + \Delta c$, a — постоянная решетки

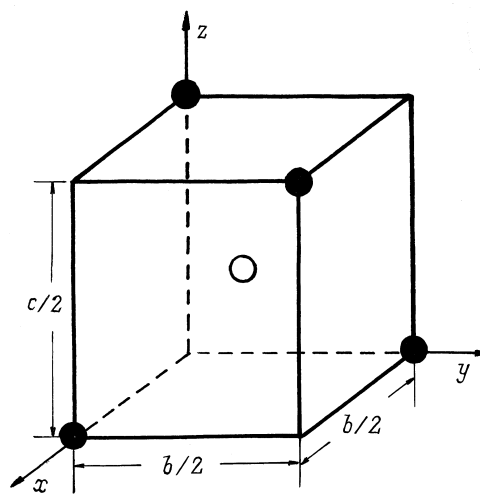


Рис. 3. Деформированная тетраэдрическая ячейка пленки ZnSe на подложке (001)GaAs. Длины ребер прямоугольной призмы $b/2 < a/2$, $c/2 > a/2$, где a — постоянная решетки недеформированной пленки.

вещества пленки в ненапряженном состоянии. Поскольку оптически активные колебания представляют из себя относительные смещения подрешеток положительных и отрицательных ионов, то измененные короткодействующие константы можно рассчитать, дифференцируя U_k по смещениям \bar{r}_0 иона в центре тетраэдра при фиксированных в положении равновесия ионах $i = 1-4$. Получим $K_0 + \Delta K_t = \frac{\partial^2 U_k}{\partial x_0^2}$, $K_0 + \Delta K_l = \frac{\partial^2 U_k}{\partial z_0^2}$. Далее разложим правые части этих выражений по деформациям $\Delta b/a$ и $\Delta c/a$. Для пленки со свободной поверхностью между деформациями имеется связь [10]

$$\frac{\Delta c}{a} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}} \frac{\Delta b}{a}, \quad (5)$$

где C_{12} , C_{11} — упругие константы пленки. Пользуясь этой связью, можно получить выражения для $\Delta K_t/K_0$, $\Delta K_l/K_0$ как функции аргумента $\Delta b/a$.

Изменения вкладов кулоновского взаимодействия в (3) происходят из-за изменений объема элементарной ячейки V_0 , факторов деполяризации, а также электрического поля диполей внутри сферы Лоренца. Объем V_0 изменяется согласно соотношению $V_0 \rightarrow V_0 + \Delta V_0 = V_0(1 - \delta_v)$, где

$$\delta_v = -2 \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \frac{\Delta b}{a}. \quad (6)$$

При расчете изменений факторов деполяризации необходимо иметь в виду следующее. Фактор деполяризации (фактор Лоренца) возникает при расчете локального поля, которое в недеформированном (кубическом) кристалле представляет собой поле поляризованной сферы. Под влиянием деформаций в пленке сфера превращается в эллипсоид вращения с осью, направленной вдоль оси z . При этом факторы деполяризации изменяются следующим образом [11]: $(4\pi/3)_x \rightarrow (2\pi/3)(1 + \varepsilon^2/5)$, $(4\pi/3)_x \rightarrow (2\pi/3) \times (1 - 2\varepsilon^2/5)$, где $\varepsilon = (1 - b^2/c^2)^{1/2}$. Применяя эти соотношения и учитывая малость деформации, приходим к следующим изменениям членов в (3), связанных с факторами деполяризации: $4\pi e^{*2}/3V_0 \rightarrow (4\pi e^{*2}/3V_0)(1 + \delta_v + \delta_d)$, $8\pi e^{*2}/3V_0 = 4\pi e^{*2}/V_0 - 4\pi e^{*2}/3V_0 \rightarrow (4\pi e^{*2}/V_0)(1 + \delta_v) - (4\pi e^{*2}/3V_0)(1 + \delta_v - 2\delta_d) = (8\pi e^{*2}/3V_0)(1 + \delta_v + \delta_d)$, где

$$\delta_d = -\frac{2}{5} \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right) \frac{\Delta b}{a}. \quad (7)$$

Суммируя перечисленные выше изменения, получим

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\omega_t}{\omega_t} &= \frac{1}{2(1-\gamma)} \left[\frac{\Delta K_t}{K_0} - \gamma(\delta_v + \delta_d) \right], \\ \frac{\Delta\omega_l}{\omega_l} &= \frac{1}{2(1+2\gamma)} \left[\frac{\Delta K_l}{K_0} + 2\gamma(\delta_v + \delta_d) \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} \gamma &= [(\omega_l/\omega_t)^2 - 1] / [(\omega_l/\omega_t)^2 + 2], \\ \frac{\Delta K_t}{K_0} &= \left(1 - \frac{2\rho}{R_0}\right)^{-1} \left[\frac{2R_0}{3\rho} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) - \frac{2}{3} \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right) - \frac{2\rho}{R_0} \right] \left(-\frac{\Delta b}{a}\right), \\ \frac{\Delta K_l}{K_0} &= \left(1 - \frac{2\rho}{R_0}\right)^{-1} \left[\frac{2R_0}{3\rho} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) + \frac{4}{3} \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}}\right) + \frac{2\rho}{R_0} \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right] \left(-\frac{\Delta b}{a}\right). \end{aligned}$$

В формулы (8) не включены члены, связанные с изменением поля диполей внутри сферы Лоренца. Точный расчет их достаточно сложен, а вклад мал (порядка $\gamma(\delta_v + \delta_d)$), как и остальных кулоновских членов (см. оценки далее).

Для того чтобы воспользоваться формулами (8), надо знать параметр R_0/ρ , где R_0 — расстояние между ближайшими соседями в недеформированном материале. Его можно определить, связав с объемным модулем упругости $B = (C_{11} + 2C_{12})/3 = Vd^2U/dV^2$. Учитывая условие равновесия $dU/dR|_{R=R_0} = 0$, а также соотношения $V_0 = a^3/4$ и $R_0 = \sqrt{3}a/4$, получим

$$\frac{R_0}{\rho} = 16\sqrt{3}B \frac{R_0^4}{\alpha e^{*2}} + 2. \quad (9)$$

Эффективный заряд e^* можно рассчитать, зная экспериментальное значение разности $\omega_l^2 - \omega_t^2$. При оценке $\Delta\omega_l/\omega_l$ и $\Delta\omega_t/\omega_t$ будем использовать следующие значения констант: для ZnSe $a = 5.6687 \text{ \AA}$, $C_{11} = 85.9 \cdot 10^{10} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$, $C_{12} = 50.6 \cdot 10^{10} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\omega_t(300 \text{ K}) = 25.16 \text{ meV}$, $\omega_l(300 \text{ K}) = 30.49 \text{ meV}$ [12]; для GaAs $a = 5.6533 \text{ \AA}$. Параметр R_0/ρ рассчитаем, пользуясь значением $(e^*/e)^2 = S = 0.688$ из работы [9]. Получим $R_0/\rho = 26$. Относительное сжатие пленки характеризуется величиной $\Delta b/a = -(a_{\text{ZnSe}} - a_{\text{GaAs}})/a_{\text{ZnSe}} = -0.27\%$. Подставляя эти значения в (8), получим $\Delta\omega_t/\omega_t \approx 0.9\%$, $\Delta\omega_l/\omega_l \approx 1.1\%$.

Основной вклад в эти величины дают члены (пропорциональные R_0/ρ) в $\Delta K_t/K_0$, $\Delta K_l/K_0$, связанные с изменением объема. Вклады остальных членов, короткодействующих и кулоновских, составляют соответственно величины: $\Delta\omega_t/\omega_t$ — 20 и 3%, для $\Delta\omega_l/\omega_l$ — 40 и 4%. Эти цифры означают, что при иной ориентации подложки величины $\Delta\omega_t/\omega_t$ и $\Delta\omega_l/\omega_l$ будут отличаться от приведенных максимумов на 20 и 40%.

4. Обсуждение результатов

Из оценок предыдущего раздела следует, что изменение частоты TO -моды в напряженной пленке ZnSe с толщиной $d < d_k$ должно быть $\Delta\omega_t \approx 2 \text{ cm}^{-1}$.

Наблюдаемое изменение $\Delta\omega_t$ в пленках с толщинами $d > d_k$ ($d = 0.8$ и $1.2 \mu\text{m}$) не превышает 1 cm^{-1} . Это может означать, что наблюдается средний эффект от областей с остаточным напряжением и релаксированных областей. С дальнейшим увеличением толщины пленок от приведенных выше значений $\Delta\omega_t$ уменьшается как за счет уменьшения доли напряженных областей, так и за счет релаксации напряжений. При толщинах пленки $d \geq 2 \mu\text{m}$ $\Delta\omega_t \rightarrow 0$. Отметим, что аналогичный эффект ранее наблюдался в пленках $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ с толщиной $d > d_k$ на подложке GaAs [13].

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

Список литературы

- [1] P. Gingo, M. De Vittorio, R. Rinaldi, R. Cingolani. *Phys. Rev.* **B54**, 23, 16 934 (1966).
- [2] B.P. Zhang, W.X. Wang, T. Yasuda, Y. Segawa, K. Edamatsu, T. Itoh. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 23, 3370 (1997).
- [3] M. Strassburg, V. Kutzer, U.W. Pohl, A. Hoffman, I. Broser, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, A. Rosenauer, U. Fischer, D. Gertsen, I.L. Krestikov, M.V. Maximov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 8, 942 (1998).
- [4] T. Saito. *Phys. Rev.* **B56**, 23, 14 933 (1997).
- [5] M. Pan, S.P. Wilks, P.R. Dunstan, M. Pritchard, R.H. Williams, D.S. Cammack, S.A. Clark. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 21, 2707 (1998).
- [6] Л.К. Водопьянов, С.П. Козырев, Ю.Г. Садофьев. *ФТТ* **41**, 6, 982 (1999).
- [7] G. Horsburgh, K.A. Prior, W. Meredith, I. Galbraith, B.C. Cavenett, C.R. Whitehouse, G. Lacey, A.G. Gullis, P.J. Parbrook, P. Mock, K. Mizumo. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 24, 3148 (1998).
- [8] H.W. Verleur. *JOSA* **58**, 1356 (1968).
- [9] R.M. Martin. *Phys. Rev.* **B1**, 10, 4005 (1970).
- [10] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. 4-е изд. Наука, М. (1978). 792 с.
- [11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. 3-е изд. Наука, М. (1992). 661 с.
- [12] Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology / Ed by K.-H. Hellwege. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N. Y. (1982), vol. 17 b, 543 p.
- [13] M. Macler, Z.C. Feng, S. Perkowitz, R. Rousina, J. Webb. *Phys. Rev.* **B46**, 11, 6902 (1992).