

Спектроскопия комбинационного рассеяния пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$, выращенных на подложке GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии

© Л.К. Водопьянов, Н.Н. Мельник, Ю.Г. Садофьев

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

(Получена 15 июля 1998 г. Принята к печати 28 июля 1998 г.)

Представлены результаты впервые проведенных измерений спектров комбинационного рассеяния света пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ($x = 0 \div 0.55$), выращенных на подложке GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Из анализа экспериментальных спектров показано, что в изучаемой системе $Zn_{1-x}Cd_xSe$ проявляется одномодовый характер перестройки колебательного спектра с составом.

Возобновившийся в последнее время интерес к полупроводниковым твердым растворам (сплавам) связан с их широким использованием для создания квантово-размерных структур и микроэлектронных приборов. Особое внимание уделяется изучению сплавов в виде тонких эпитаксиальных слоев, составляющих основу квантовых ям и сверхрешеток. При этом возникает проблема правомерности перенесения свойств объемного материала, в частности сплава, на тонкие слои. Обычно без особых на то оснований предполагается, что эти свойства идентичны. Однако, например, в работе [1] показано, что перестройка фононного спектра в пленках CdZnTe при изменении концентрации компонентов отличается от перестройки в аналогичных объемных кристаллах.

Для современных приложений, связанных с созданием интегральных оптико-электронных приборов, необходимо выращивать пленки соединений II–VI на подходящем для такой интеграции материале, например на GaAs. Однако в этом случае из-за несоответствия параметров решетки возникают упругие напряжения, изменяющие физические свойства пленки.

Представляет интерес изучение динамики кристаллической решетки пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$. На основе тонких слоев этого сплава создавались и изучались структуры с квантовыми ямами [2] и квантовыми точками [3–4]. В перспективе на основе таких структур возможно создание эффективных излучателей света на голубую область спектра. Однако свойства этого сплава (в отличие от интенсивно изучаемых других сплавов соединений II–VI) исследованы весьма слабо. Имеется работа Брафмана [5], в которой исследовались спектры комбинационного рассеяния (КР) объемных кристаллов ZnCdSe и было высказано предположение об одномодовом типе поведения данной системы.

В литературе, насколько нам известно, отсутствуют работы по изучению спектров комбинационного рассеяния света в эпитаксиальных пленках ZnCdSe. В настоящей публикации представлены первые результаты измерений КР на фонах для эпитаксиальных пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ($0 \leq x \leq 0.55$), выращенных нами методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs.

Проведен анализ формы линий КР, подтвердивший высокую степень кристалличности изучаемых пленок. Подтверждено предположение работы [5] об одномодовом характере данной системы.

Гетероэпитаксиальные слои ZnCdSe на GaAs были получены методом эпитаксии из молекулярных пучков на установке "Катунь", в которую были дополнительно введены ионный манометр для контроля интенсивности молекулярных пучков, а также электронный оже-спектрометр. Предельное давление газов в установке составляло $1 \cdot 10^{-8}$ Па. Для контроля качества очистки поверхности подложки перед эпитаксией, особенностей зарождения и роста эпитаксиальной пленки использовали встроенный дифрактометр быстрых электронов.

Эпитаксию проводили на компенсированных хромом подложках арсенида галлия ориентации (111) с разориентацией 3° к направлению $\{110\}$ испарением особо чистых (6N) элементов Zn, Cd и Se из индивидуальных молекулярных источников. Очистку поверхности подложки от слоя естественных окислов проводили прогревом в вакууме при 580°C в отсутствие паров селена или цинка.

Образцы выращивались при температуре подложки $280 \div 320^\circ\text{C}$ при отношении эквивалентных давлений молекулярного пучка селена к суммарному давлению молекулярных пучков цинка и кадмия, близком к 2, что обеспечивает существование на поверхности сверхструктуры, состоящей из смеси реконструкций (1×2) и $c(2 \times 2)$ и соответствующей близким к стехиометрическим условиям роста. При этом температуру эпитаксии понижали в указанном выше диапазоне по мере повышения содержания кадмия в выращиваемых пленках. Толщина выращенных пленок составляла $1 \div 2$ мкм. Скорость роста пленок поддерживалась равной 1 мкм/ч. Контроль состава выращенных эпитаксиальных слоев осуществляли по отношению интенсивностей LMM-линий оже-переходов Zn и Se, а также по спектрам катодолуминесценции.

Спектры комбинационного рассеяния света снимались на спектрометре U-1000 в геометрии обратного рассеяния при возбуждении несколькими линиями Kr- и Ar²⁺-лазеров. Разрешение составляло 1 см^{-1} .

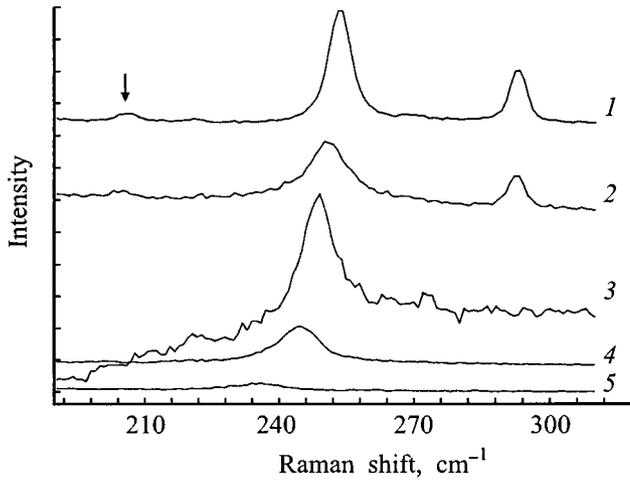


Рис. 1. Спектры КР 1-го порядка для пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$ при возбуждении линией 4880 Å. x : 1 — 0, 2 — 0.09, 3 — 0.14, 4 — 0.38, 5 — 0.55.

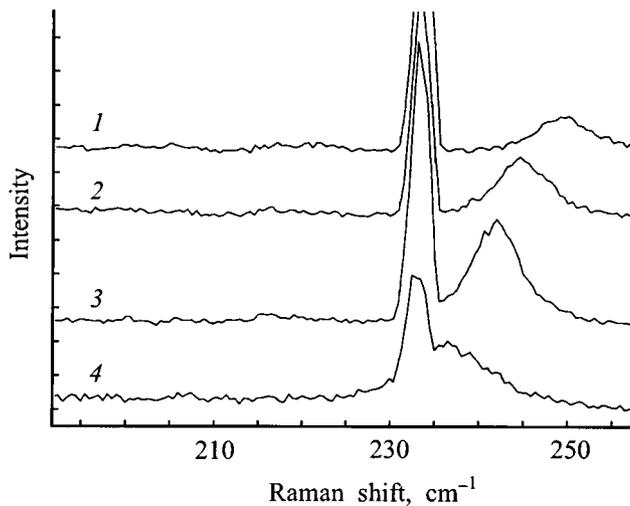


Рис. 2. Спектры КР пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$ при возбуждении линией 6471 Å. x : 1 — 0.11, 2 — 0.22, 3 — 0.32, 4 — 0.55. Интенсивные линии в области 233 cm^{-1} относятся к газоразрядной плазме Kr-лазера.

Типичные спектры КР для эпитаксиальных пленок $Zn_{1-x}Cd_xTe$, выращенных на подложках GaAs, снятые в геометрии обратного рассеяния при возбуждении линией 4880 Å при комнатной температуре, приведены на рис. 1. Для $x = 0$, т.е. для чистого ZnSe, в спектре присутствуют три линии рассеяния. Высокочастотная линия при 293 cm^{-1} связана с LO-модой GaAs. Она проявляется в силу того, что пленка селенида цинка частично прозрачна для возбуждающего излучения. Эта линия еще видна для состава с $x = 0.09$, но при больших концентрациях Cd ($x = 0.39$), когда ширина запрещенной зоны уменьшается и, следовательно, падает прозрачность пленки, она исчезает. С наибольшей интенсивностью на спектре, соответствующем $x = 0$, про-

является линия 253.5 cm^{-1} , обусловленная рассеянием на LO-колебаниях ZnSe. Слабая полоса при 206 cm^{-1} связана, по-видимому, с TO-модой ZnSe. Наблюдаемые частоты LO- и TO-мод совпадают с величинами, полученными для объемных кристаллов ZnSe. Это свидетельствует об отсутствии заметных упругих напряжений, изменяющих частоту фононов. Следует отметить, что проявление в спектрах обратного рассеяния от поверхности (100) пленки ZnSe TO-моды противоречит правилам отбора, которые предсказывают проявление только LO-колебаний. По-видимому, TO-мода становится активной из-за нарушения правил отбора, связанного с искажением кристаллической структуры на границе раздела пленка-подложка. Этим можно объяснить исчезновение TO-полосы при переходе к более узкозонным составам, когда пленка становится непрозрачной для возбуждающей линии лазера и граница раздела выходит из игры.

Как видно из рис. 1, с увеличением содержания Cd в сплаве интенсивность полос КР падает, что, вероятно, обусловлено уменьшением эффективной толщины возбуждаемого слоя. Поэтому для увеличения интенсивности линий рассеяния мы снимали спектры пленок, обогащенных Cd при возбуждении красной линией 6471 Å криптонового лазера (рис. 2). Видно, что полосы LO-мод проявляются более отчетливо. Кроме того, на спектрах видны узкие линии газовой плазмы, что способствует более точному определению смзгов частот фононов в зависимости от состава сплава.

Анализ полученных спектров для пленок сплавов с составами $0 \leq x \leq 0.55$ (рис. 1 и 2) показывает, что с увеличением x частота LO-моды плавно смещается в сторону меньших энергий, доходя при $x = 0.55$ до 237 cm^{-1} . При этом ни для одного состава мы не наблюдали расщепления полосы LO-моды на два пика, локализованных вблизи ZnSe- и CdSe-подобных колебаний. Это свидетельствует о том, что динамика кристаллической решетки пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$ характеризуется

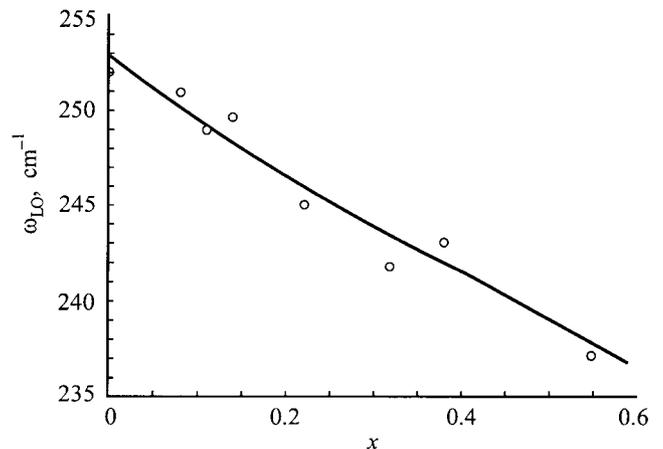


Рис. 3. Зависимость частот LO-фононов ω_{LO} от содержания Cd x в пленках $Zn_{1-x}Cd_xSe$.

одномодовым типом перестройки фононного спектра. Это заключение спановится еще более очевидным, если мы рассмотрим зависимость частот LO-фононов от x , представленную на рис. 3.

Мы также анализировали форму линий комбинационного рассеяния света на фононах, используя для этого компьютерную программу. Результаты анализа показали, что полосы КР на LO-фононах имеют в основном лоренцовую форму и ширина полос на полувысоте не превышает $10 \div 12 \text{ см}^{-1}$. Последнее свидетельствует о высокой степени кристалличности выращенных нами пленок.

Обнаруженный нами в эпитаксиальных слоях ZnCdSe одномодовый характер поведения представляется весьма необычным для полупроводниковых сплавов соединений II–VI. С точки зрения существующих критериев характер перестройки данной системы определяется неоднозначно. Так, классический критерий, предложенный в [6], дает одномодовый характер изучаемой системы. Более современный критерий, основанный на соображениях, высказанных авторами работы [7], и сформулированный для фононов в твердых растворах замещения в [8], предсказывает для системы ZnCdSe двухмодовый тип перестройки. Согласно этому критерию в сплавах (AB)C двухмодовая перестройка реализуется в случае, когда колебательная энергия возмущения при замещении атома А на атом В больше, чем колебательная энергия взаимодействия атомов в решетке АС. Другими словами, должно выполняться следующее неравенство: $\Delta m \Omega^3 > K$, где Δm — дефект масс, Ω — частота локальной моды, K — силовая постоянная. Величина K может быть определена из соотношения $K = (2\omega_{\text{TO}}^2 + 2\omega_{\text{LO}}^2)M/3$, где M — приведенная масса. Тогда критерием двухмодовой перестройки будет

$$P \equiv \frac{\Delta m}{M} \frac{3\Omega}{2\omega_{\text{TO}}^2 + \omega_{\text{LO}}^2} \geq 1. \quad (1)$$

Подставляя в (1) значения масс атомов Zn, Cd, Se и частоты TO- и LO-фононов для CdSe $\omega_{\text{TO}} = 169 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{\text{LO}} = 211 \text{ см}^{-1}$ и принимая частоту локального колебания равной предельной частоте разрешенного фононного спектра $\Omega = \omega_{\text{LO}}$ (локальная мода Zn в CdSe не наблюдалась), получим $P = 1.368 > 1$, что свидетельствует в пользу двухмодового характера перестройки и противоречит полученным нами экспериментальным данным. Последнее можно объяснить тем, что при выводе критерия не учитывали изменения силовых констант при замещении в сплаве. Поэтому указанный критерий носит приближенный характер.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 97-02-16791) и МНТП России "Физика твердотельных наноструктур" (проекты 97-1047 и 97-2019).

Список литературы

- [1] D. Olegro, P. Raccach, J. Faurie. Phys. Rev. B, **33**, N 6, 3819 (1986).
- [2] P. Gingo, M. De Vittorio, R. Rinald, R. Cingolani. Phys. Rev. B, **54**, N 23, 16934 (1996).
- [3] M. Strassberg, V. Kutzer, U. Pohl, A. Hoffman, I. Broser, N.N. Ledentzov, D. Bimberg, A. Rosenauer, U. Fischer, D. Gerthsen, I.L. Krestikov, M.V. Maximov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov. Appl. Phys. Lett., **72**, N 8, 942 (1998).
- [4] B. Zhang, W. Wang, T. Uasuda, Y. Segava, K. Edamatsu, T. Itoh. Appl. Phys. Lett., **71**, N 23, 3370 (1997).
- [5] O. Brafman. Sol. St. Commun., **11**, 447 (1972).
- [6] I. Chang, S. Mitra. Adv. Phys., **20**, 359 (1971).
- [7] Y. Onodera, Y. Toyozawa. J. Phys. Soc. Japan, **24**, 341 (1968).
- [8] J. Dow, W. Packard, H. Blackstead, D. Jenkins. *Dynamical properties of solids*, v. 7: *Phonon physics*, ed. by G. Hortoy (1995) p. 349.

Редактор Л.В. Шаронова

Raman scattering of Zn_{1-x}Cd_xSe films grown on GaAs substrate by molecular beam epitaxy method

L.K. Volopianov, N.N. Mel'nik, Yu.G. Sadof'ev

P.N. Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
117924 Moscow, Russia

E-mail: vodopian@sci.lebedev.ru