

Колебательная спектроскопия эпитаксиальных слоев $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, выращенных на подложке (111)GaP методом ЖФЭ

© Л.К. Водопьянов, С.П. Козырев, Н.Н. Мельник

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

E-mail: vodopian@sci.Lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 30 июня 1999 г.)

Представлены результаты измерений спектров решеточного ИК-отражения и комбинационного рассеяния света для пленок сплава $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ ($x = 0-0.8$), выращенных на подложке (111)GaP методом жидкофазной эпитаксии. Из дисперсионного анализа экспериментальных спектров установлено, что для изучаемой системы сплава $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ в колебательных спектрах сплава с различным составом проявляются три моды Ga-P-колебаний и одна мода Al-P-колебаний. Частоты мод слабо меняются с составом x сплава $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, с составом изменяются силы осцилляторов этих мод.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 97-02-16791) и ГНТП "Физика квантовых и волновых процессов", направление "Фундаментальная спектроскопия" (проект № 0.8.02.73).

В последнее время возобновился интерес к полупроводниковым сплавам (твердым растворам), связанный с их широким использованием для конструирования квантово-размерных электронных структур, получаемых методом эпитаксиального роста. Особенно широко используются для этих целей сплавы полупроводниковых соединений III-V. Колебательные свойства сплавов этой системы подробно изучались, например, для сплавов (GaAl)As [1], Ga(AsP) [2] и других. Однако перестройка фононного спектра с изменением состава сплава для некоторых из этих соединений, в частности (GaAl)P, изучена весьма слабо. Имеется работа Луковского [3] по анализу ИК-спектров решеточного отражения объемных кристаллов $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ и две работы [4] и [5] по изучению комбинационного рассеяния (КР) света в этих сплавах. В [4] измерения спектров КР проводились для малого интервала составов с $x < 0.23$. В другой работе [5] возбуждение спектров КР осуществлялось нормально к поверхности тонкой пленки, выращенной методом MCVF на поверхности подложки GaP. Поскольку тонкие пленки сплава были частично прозрачны для возбуждающих линий Кг-лазера, то в спектрах преобладали очень интенсивные полосы подложки GaP. Последнее затрудняло наблюдение тонких эффектов, связанных с композиционной перестройкой фононного спектра.

Нам неизвестны работы по изучению решеточного ИК-отражения для тонких пленок (GaAl)P. Между тем для динамики кристаллической решетки и соответствующих модельных расчетов данный сплав представляет особый интерес, так как решеточные параметры крайних бинарных соединений в этом сплаве практически совпадают ($\Delta a/a = 0.003$). Поэтому представляется возможным наблюдать композиционную перестройку фононного спектра в более чистом виде без доминирующего влияния упругих напряжений, вызванных различием решеточных параметров.

В настоящей статье представлены результаты проведенных измерений решеточного ИК-отражения и комбинационного рассеяния света для эпитаксиальных пленок $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, выращенных на подложке GaP методом жидкофазной эпитаксии. С помощью дисперсионного анализа полученных экспериментальных спектров решеточного отражения установлено, что для всех исследованных составов в их колебательных спектрах проявляются моды Ga-P- и Al-P-колебаний, причем для Ga-P-колебаний наблюдаются три моды, а для Al-P-колебаний — одна мода. Частоты мод слабо меняются с составом сплава x , с составом изменяются силы осцилляторов этих мод. Результаты ИК-измерений были подтверждены данными, полученными из анализа спектров КР. Возможности методом КР непосредственно измерять характеристики как ТО-, так и LO-фононов позволили определить тип перестройки колебательного спектра. Оказалось, что AlP-подобные колебания проявляются в одной моде, а для GaP-подобных колебаний наблюдаются более сложные зависимости, не укладывающиеся в классические представления. Эти аномалии могут быть объяснены на основе используемой нами квазимолекулярной модели кристаллической решетки сплава [6,7].

1. Выращивание пленок и измерения

Эпитаксиальные пленки $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ с содержанием AlP, меняющимся в пределах $x = 0-0.8$, были выращены на подложке (100)GaP методом жидкофазной эпитаксии из обогащенного Ga расплава в ГИРЕДМЕТЕ. Толщина выращенных слоев составляла 6–10 μm . Никакой дополнительной обработки поверхности пленок для проведения ИК и КРС измерений не проводилось, за исключением пленок состава $x = 0.8$. Пленки этого состава дополнительно покрывались тонкой органической пленкой для защиты от гидролиза в атмосфере воздуха.

Компонентный состав пленок $Ga_{1-x}Al_xP$ задавался составом смеси GaP/AlP в жидкой фазе. Согласно [8], для системы GaP–AlP состав эпитаксиальных слоев практически совпадает с составом исходной смеси в жидкой фазе. Там же из сравнения результатов измерения состава пленок методом электронного микроанализа и спектров катодоллюминесценции для тех же образцов было показано, что пик катодоллюминесценции линейно смещается по частоте с изменением мольной доли AlP в сплавах $Ga_{1-x}Al_xP$. Поэтому микроанализ проводился для образцов с составом $x = 0$ и $x \approx 0.5$, а молярный состав других пленок оценивался из данных катодоллюминесценции.

Спектры длинноволнового ИК-отражения регистрировались при комнатной температуре на лабораторной модели вакуумного дифракционного ИК-спектрометра с оптико-акустическим приемником ОАП-5 в качестве детектора ИК-излучения со спектральным разрешением не больше 1 cm^{-1} .

Спектры комбинационного рассеяния света возбуждались линией 4880 \AA Ar-лазера и регистрировались двойным монохроматором спектрометра U-1000 с разрешением 1 cm^{-1} . Измерения проводились при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния. Предварительные измерения спектров КР при нормальном падении возбуждающего света на поверхность пленки показали, что доминирующими в спектре являются полосы ТО- и LO-фононов подложки GaP (известно, что фосфид галлия имеет очень высокое сечение КР). Поэтому для отстройки от линий подложки мы возбуждали спектры КР с торца эпитаксиальной пленки. Для этого использовалась микроприставка, позволяющая сфокусировать луч лазера до размера $2\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$. Такой способ возбуждения позволил получить спектры КР, характеризующие тонкий слой сплава GaP.

2. Результаты и обсуждение

Спектры ИК-отражения в области решеточных колебаний для пленок $Ga_{1-x}Al_xP$ на подложке (111)GaP с составом $x = 0.15, 0.25, 0.40, 0.50, 0.58, 0.80$ при 300 К представлены на рис. 1. Экспериментальные спектры показаны точками, расчетные — сплошной линией.

Ранее в [9] мы обсуждали особенности спектров ИК-отражения в области решеточных колебаний для структур пленка/подложка с толщиной пленки $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ на примере структур $Zn_{1-x}Cd_xSe/GaAs$. Спектры отражения для таких пленок имеют довольно простой вид. Относительно спектра отражения подложки в области ее прозрачности он напоминает кривую поглощения пленки и легко поддается математической обработке с использованием дисперсионного анализа.

Особенность настоящих спектров отражения (рис. 1) для структур пленка/подложка с толщиной пленки $6\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ состоит в том, что в области решеточных колебаний из-за сильного поглощения в пленке спектр

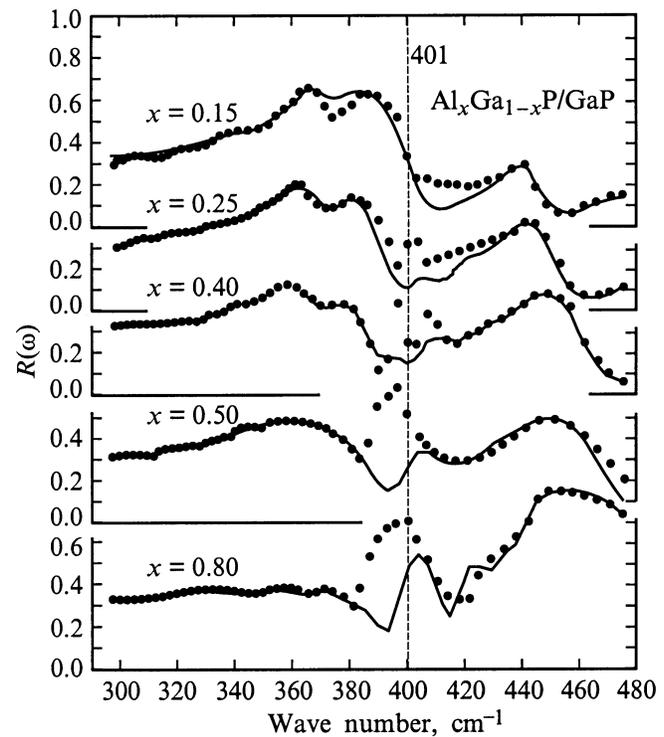


Рис. 1. Спектры решеточного отражения пленок $Al_xGa_{1-x}P$ на GaP. Экспериментальные спектры показаны точками, расчетные — сплошной линией.

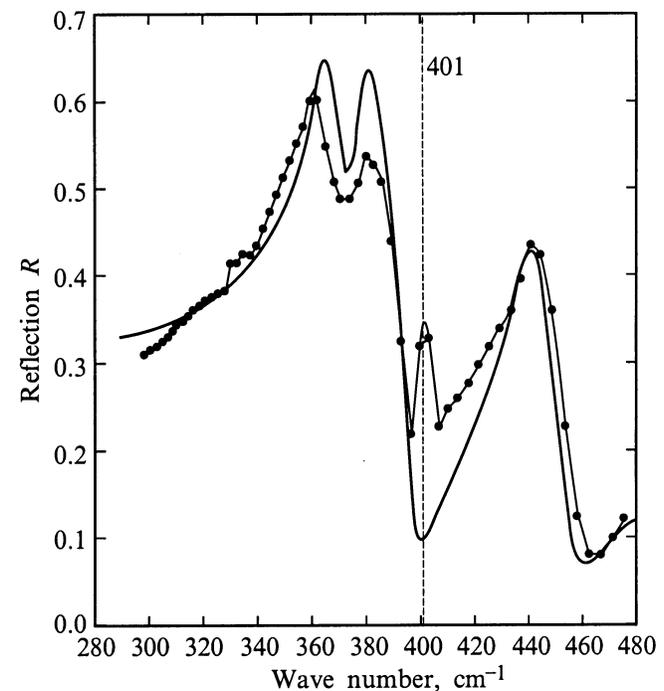


Рис. 2. Сравнение спектров решеточного отражения пленки $Al_xGa_{1-x}P$ ($x = 0.25$) (показано точками) и объемного близкого по составу ($x = 0.23$) кристалла (показано толстой сплошной линией).

отражения почти совпадает с отражением от объемного материала. Глубина скин-слоя для ИК-излучения в области решеточных колебаний оказывается меньше толщины пленки. На рис. 2 для сравнения показаны спектры решеточного отражения пленки $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ ($x = 0.25$) на подложке GaP (точки) и объемного материала $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ ($x = 0.23$) [3] (сплошная линия). Структура и интенсивность полос отражения почти совпадают. Различаются спектры только в области относительной прозрачности пленки между полосами "остаточных лучей", соответствующих GaP- и AlP-подобным колебаниям, где для пленки на подложке в окрестности частоты LO-моды подложки GaP ($\omega_{LO} \approx 401 \text{ cm}^{-1}$) наблюдается интерференционный пик. Интерференционный эффект подобного рода в спектрах ИК-отражения наблюдался ранее для случая CdTe [10]. В подложке в окрестности LO-моды проявляется сильная аномальная дисперсия коэффициента преломления, и в случае прозрачной пленки интерференция усиливается за счет многократного отражения в пленке.

Для интерпретации измеренных спектров решеточного отражения (рис. 1) рассматривается модельная структура, образованная тонкой пленкой поверх объемной (полубесконечной) подложки в предположении однородности пленки по толщине. В рамках такой модельной структуры для пленки толщиной L с диэлектрической функцией $\varepsilon_f(\omega)$ и подложки с диэлектрической функцией $\varepsilon_s(\omega)$ при нормальном падении света амплитудный коэффициент отражения (без учета многократного отражения в пленке) имеет вид [11]

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

где

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

$$r_{fs}(\omega) = \frac{\sqrt{\varepsilon_f(\omega)} - \sqrt{\varepsilon_s(\omega)}}{\sqrt{\varepsilon_f(\omega)} + \sqrt{\varepsilon_s(\omega)}}, \quad \beta = \frac{2\pi L \sqrt{\varepsilon_f(\omega)}}{\lambda},$$

где $\lambda = 10^4/\omega$ — длина волны. Коэффициент отражения $R(\omega) = |r_{1fs}(\omega)|^2$. Особенности интерпретации спектров отражения пленок на подложке в области решеточного отражения рассматривались нами в [9,12]. Учет многократного отражения в пленке на границах раздела пленка/подложка и пленка/вакуум приводит к очень громоздкому выражению для коэффициента отражения (оно приводится, например, в работе [13]), но дополнительной информации о решеточных колебаниях в пленке не несет, за исключением возможности демонстрации полного совмещения экспериментального спектра с расчетным даже в области проявления интерференционного эффекта.

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

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

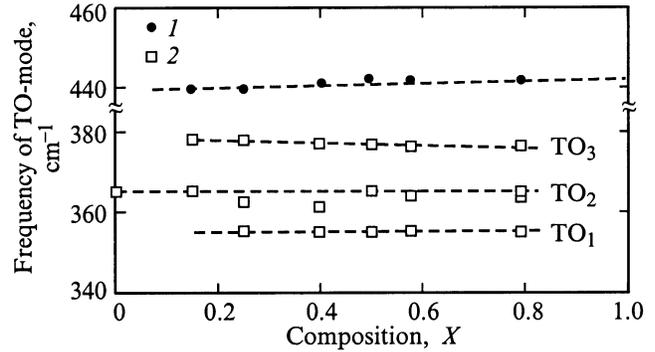


Рис. 3. Зависимость частот ТО-мод от состава пленки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, полученных в результате дисперсионного анализа спектров отражения. 1 — частоты мод Al-P-колебаний, 2 — частоты мод Ga-P-колебаний.

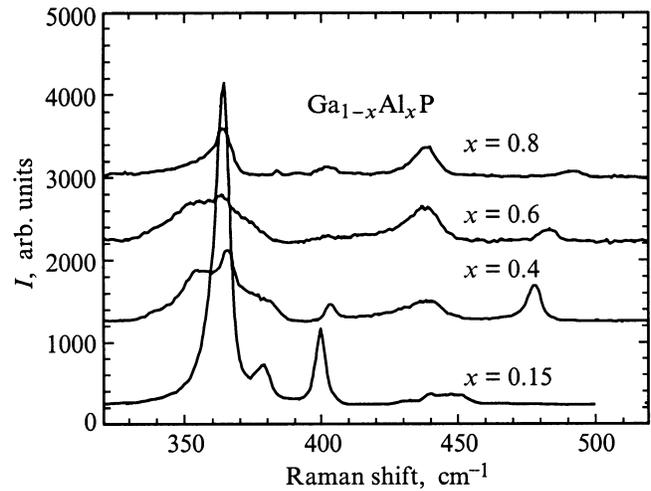


Рис. 4. Спектры КР 1-го порядка для эпитаксиальных пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ различных составов при возбуждении линиями 4880 Å Ar-лазера.

При расчете коэффициента отражения $R(\omega)$ в формуле для $\varepsilon_f(\omega)$ варьировались частота j -й ТО-моды ω_{Tj} , сила осциллятора моды S_j и параметр затухания γ_j . Рассчитанные спектры отражения показаны на рис. 1 сплошными кривыми. За исключением области проявления интерференционного эффекта в окрестности частоты $\omega_{LO} \approx 401 \text{ cm}^{-1}$ (LO-моды подложки GaP), наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных спектров $R(\omega)$.

Значения частот ТО-мод для пленок $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ разных составов представлены на рис. 3. Наблюдается одна мода Al-P-колебаний ($\omega_i^{\text{AlP}} \approx 442 \text{ cm}^{-1}$) и три моды Ga-P-колебаний ($\omega_i^{\text{GaP}} \approx 365, 355$ и 377 cm^{-1}). Частоты этих мод слабо зависят от состава пленки $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, а перестройка фононного спектра с составом определяется силами осцилляторов этих мод.

Рассмотрим результаты, полученные другим независимым оптическим методом — КРС. На рис. 4 представлены типичные спектры КР для сплава $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ с соста-

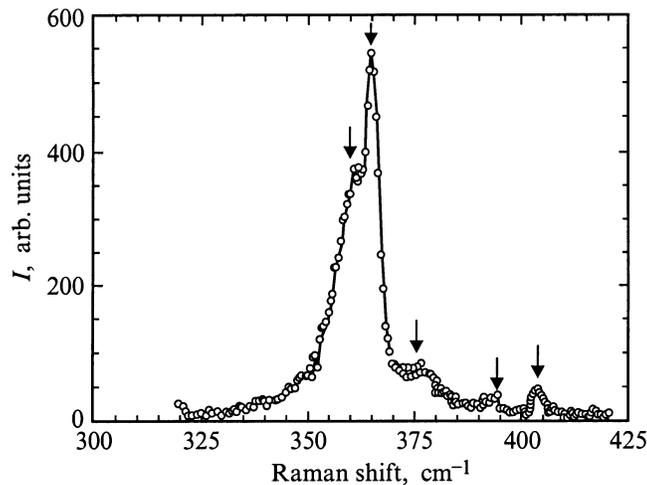


Рис. 5. Спектр КР для пленки сплава $Al_{0.25}Ga_{0.75}P$ при возбуждении линией 4880 \AA .

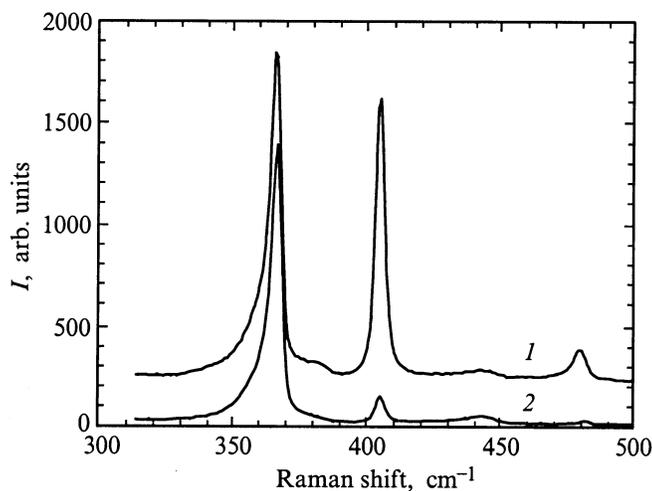


Рис. 6. Спектры поляризационных измерений пленки сплава $Al_{0.5}Ga_{0.5}P$. 1 — поляризация $Z(x, x)\bar{Z}$; 2 — $Z(x, y)Z$.

вами $x = 0.15; 0.4; 0.6$ и 0.8 , снятые при возбуждении линией 4880 \AA Ar-лазера. В высокочастотной части спектра проявляются две полосы AIP-подобных колебаний. С увеличением содержания GaP интенсивность полосы $\approx 440 \text{ cm}^{-1}$ увеличивается, а ее частотное положение практически не меняется. Вторая полоса с увеличением x сдвигается в сторону высоких энергий. В низкочастотной области спектра, где проявляются GaP-подобные колебания, наблюдается более сложная картина. Проявляется ряд полос, не всегда четко разрешенных по частоте, интенсивность которых меняется с изменением x . На рис. 5 представлен спектр сплава с $x = 0.25$, снятый в более узком спектральном интервале. Видно, что многие полосы КР проявляются в завуалированном виде в форме плеча на спаде более интенсивного пика или на фоне шума. Истинные параметры таких полос определялись с использованием компьютерной программы разделения контуров.

Для интерпретации экспериментально наблюдаемых полос КР необходимо было определить их природу (продольные или поперечные). Для этого проводились поляризационные измерения. Тензоры эффективных сечений КР для полярных кубических кристаллов со структурой цинковой обманки были рассчитаны в [14]. В соответствии с правилами отбора, следующими из рассмотрения этих тензоров, при возбуждении в направлении (111) в поляризованных спектрах (параллельная поляризация возбуждающего и рассеянного света) должны проявляться только продольные фононы. В деполаризованных спектрах (скрещенные поляризации) могут проявляться как продольные, так и поперечных фононы. На рис. 6 приведен для примера спектр поляризационных измерений сплава с составом $x = 0.5$. Видно, что интенсивность полос ≈ 405 и $\approx 480 \text{ cm}^{-1}$ сильно уменьшается, что позволяет отнести их к LO-фононам.

В результате анализа экспериментальных спектров пленок $Ga_{1-x}Al_xP$ были получены зависимости частот TO- и LO-фононов от состава сплава x (рис. 7). Видно, что AIP-подобные колебания (две верхние кривые) ведут себя в соответствии с классической двухмодовой схемой перестройки фононного спектра. При малой концентрации Al TO- и LO-ветви сходятся к частоте локального колебания Al, замещающего P в решетке GaP, равной $\approx 440 \text{ cm}^{-1}$, что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением этой частоты 438 cm^{-1} [15]. Для GaP-подобных колебаний наблюдаются три TO-ветви и одна LO-ветвь. Характерно, что при уменьшении концентрации Ga TO- и LO-ветви не сходятся к щелевой моде Ga в решетке AIP. Одна из причин такого поведения может быть связана с возможным отсутствием энергетической щели между разрешенными зонами акустических и оптических колебаний в решетке AIP. К сожалению, фононный спектр этого соединения не изучен. Природа отрезка ветви при $\approx 393 \text{ cm}^{-1}$, наблюдающейся в интервале составов $x = 0.15-0.25$, нам неизвестна. Следует

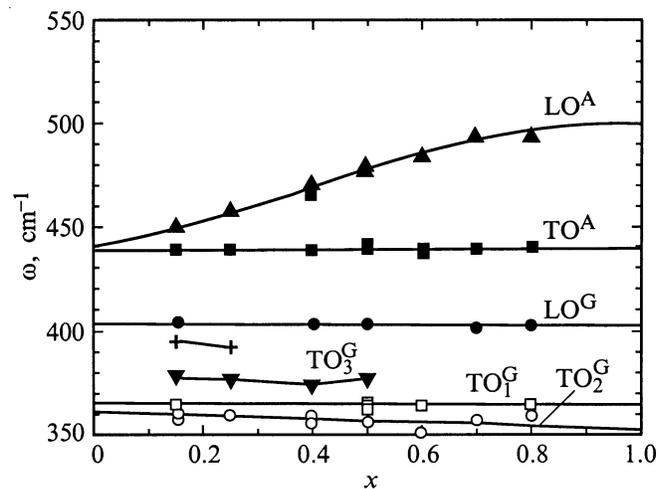


Рис. 7. Зависимости частот TO- и LO-фононов от содержания Al в пленках сплава $Al_xGa_{1-x}P$.

отметить хорошее согласие между концентрационными зависимостями ТО-ветвей для КР- и ИК-измерений. Таким образом, два независимых оптических метода показывают существование трех ветвей поперечных оптических фононов в системе сплавов (GaAl)P.

Аналогичная перестройка фононного спектра наблюдалась нами в подробно исследованной системе сплава $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [6,7]. Она объяснялась на основе квази-молекулярной модели, согласно которой кристаллическая структура сплава рассматривается образованной из пяти тетраэдрических базисных ячеек с общим анионом в центре тетраэдра и различной комбинацией катионов в вершинах тетраэдра. Для каждого из Hg–Te- и Cd–Te-колебаний возможны четыре моды колебаний в зависимости от типа базисной ячейки. Поскольку базисные ячейки предполагаются невзаимодействующими (в силу преобладания короткодействующей ковалентной связи в тетраэдрических соединениях), частоты этих мод не зависят от состава сплава, а изменение колебательного спектра кристалла с составом сплава определяется соотношением концентраций различных базисных ячеек. Не все моды могут быть разрешены при измерениях колебательного спектра, так как расщепление мод для различных базисных ячеек в значительной степени зависит от соотношения масс катионов между собой и масс катиона и аниона для каждой пары. Этим, по-видимому, и объясняется то, что в системе сплава $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ в нашем эксперименте наблюдаются одна мода Al–P-колебаний и три моды Ga–P-подобных колебаний.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ГИРЕДМЕТ А.А. Шленскому и Л.В. Дружининой за выращивание пленок (GaAl)P.

Список литературы

- [1] M. Bernasconi, L. Colombo, L. Miglio, G. Benedek. Phys. Rev. **B43**, 18, 14447 (1991).
- [2] M. Teicher, R. Beserman, M.V. Klein, H. Morkos. Phys. Rev. **B29**, 4652 (1984).
- [3] G. Lucovsky, R.D. Burnham, A.S. Alimonda. Phys. Rev. **B14**, 6, 2503 (1976).
- [4] Б.Х. Байрамов, В.Н. Бессолов, Э. Яне, Ю.П. Яковлев, В.В. Топоров, Ш.Б. Убайдуллаев. Письма в ЖТФ **6**, 23, 1432 (1980).
- [5] G. Armelles, J.M. Calleja, E. Munoz. Solid. Stat. Commun. **65**, 8, 779 (1988).
- [6] С.П. Козырев, В.Н. Пырков, Л.К. Водопьянов. ФТТ **34**, 12, 3695 (1992).
- [7] S.P. Kozyrev, L.K. Vodopyanov, R. Triboulet. Phys. Rev. **B58**, 3, 1374 (1998).
- [8] H. Sonomura, T. Nanmori, T. Miyauchi. Appl. Phys. Lett. **24**, 2, 77 (1974).
- [9] Л.К. Водопьянов, С.П. Козырев, Ю.Г. Садофьев. ФТТ **41**, 6, 982 (1999).
- [10] X. Gerbaux, A. Gadni. Int. J. Infrared Mm. Waves. **2**, 83 (1981).

- [11] H.W. Verleur. JOSA **58**, 1356 (1968).
- [12] С.П. Козырев. ФТТ **36**, 10, 3008 (1994).
- [13] B. Harbecke. Appl. Phys. **B39**, 165 (1986).
- [14] R. Loudon. Adv. Phys. **13**, 423 (1964).
- [15] D. Hon, W. Fost, W.G. Spitzer, F. Williams. Phys. Rev. Lett. **25**, 1184 (1970).