

Спектры решеточного ИК-отражения напряженных сверхрешеток ZnSe/Zn_{1-x}Cd_xSe, выращенных на подложке GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии

© 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 21 ноября 2000 г.)

Представлены результаты измерений спектров решеточного ИК-отражения сверхрешеток ZnSe/Zn_{1-x}Cd_xSe ($x = 0.20, 0.40, 0.47$), выращенных на подложке (001)GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Из математического анализа экспериментальных спектров установлено, что вместо ожидаемых двух ИК-активных решеточных мод слоев ZnSe и Zn_{1-x}Cd_xSe наблюдается одна. Этот результат объясняется сближением частот решеточных мод слоев под воздействием внутренних упругих напряжений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-2-16571).

Сверхрешетки на основе полупроводниковых соединений II–VI привлекают внимание благодаря своим интересным физическим свойствам и возможным практическим приложениям (в частности, для создания излучателей света на зелено-голубую область спектра). Однако оптические свойства таких сверхрешеток изучены весьма слабо. Особый интерес вызывают сверхрешетки ZnSe/Zn_{1-x}Cd_xSe, так как образующий квантовые ямы твердый раствор ZnCdSe обнаруживает одномодовый тип перестройки фононного спектра [1], что необычно для сплавов соединений II–VI. На основе тонких слоев этого сплава создавались и изучались структуры с квантовыми ямами [2] и квантовыми точками [3]. В литературе, насколько нам известно, отсутствуют работы по исследованию решеточных колебаний в сверхрешетках ZnSe/ZnCdSe.

В отличие от хорошо изученных сверхрешеток на основе пары GaAs–AlAs с согласованными решеточными параметрами в сверхрешетках ZnSe/ZnCdSe, где согласование решеток не такое хорошее, возникают внутренние упругие напряжения, существенным образом влияющие на их физические свойства.

Оптические методы колебательной спектроскопии, такие как ИК-спектроскопия и КРС, позволяют по сдвигу решеточных мод проследить влияние внутренних напряжений на свойства сверхрешетки. Причем КРС дает информацию о тонком приповерхностном слое, в то время как ИК-спектроскопия позволяет получить сведения о состоянии объема микроструктуры. В частности, метод решеточного ИК-отражения очень чувствителен к существующим в сверхрешетке внутренним напряжениям.

В последнее время появились сообщения о сложном характере напряженного состояния квантово-размерных структур. Различают несколько критических толщин, меньшую из которых связывают с появлением первых дислокаций несоответствия, а большую — с установлением релаксированного состояния на больших рас-

стояниях [4]. Появились данные о том, что в разных методах, в зависимости от глубины сбора информации, напряженные состояния проявляются различным образом. Так, в работе [5] при исследовании пленок ZnSe на подложке (001)GaAs методом КРС (сбор информации с тонкого приповерхностного слоя) было установлено, что упругие напряжения полностью релаксируют при толщинах пленки, больших критической ($\sim 0.1 \mu\text{m}$). При исследовании тех же образцов методом рентгеновской дифракции (сбор информации с большего объема) было обнаружено, что остаточные напряжения в пленках существуют до толщин, больших $2 \mu\text{m}$.

В наших предшествующих работах [1,6] мы исследовали пленки Zn_{1-x}Cd_xSe на подложке (001)GaAs методом решеточного ИК-отражения, в котором сбор информации также происходит с больших глубин. По сдвигу частот ИК-активных мод было установлено, что остаточные напряжения существуют вплоть до толщин пленок порядка $1 \mu\text{m}$. В настоящей работе также методом решеточного ИК-отражения впервые измерены колебательные спектры сверхрешеток ZnSe/Zn_{1-x}Cd_xSe на (001)GaAs. Обнаружено, что в ИК-спектрах сверхрешеток вместо ожидаемых двух ИК-активных мод слоев ZnSe и Zn_{1-x}Cd_xSe наблюдалась одна мода с промежуточной частотой. Этот результат мы объясняем сближением по частоте решеточных мод слоев под воздействием внутренних напряжений.

1. Выращивание сверхрешеток и измерения

Сверхрешетки ZnSe/Zn_{1-x}Cd_xSe ($x = 0.20, 0.40, 0.47$) на GaAs были выращены методом эпитаксии из молекулярных пучков. Эпитаксия проводилась на компенсированных Si подложках (100)GaAs с разориентацией 3° по отношению к направлению {110} испарением

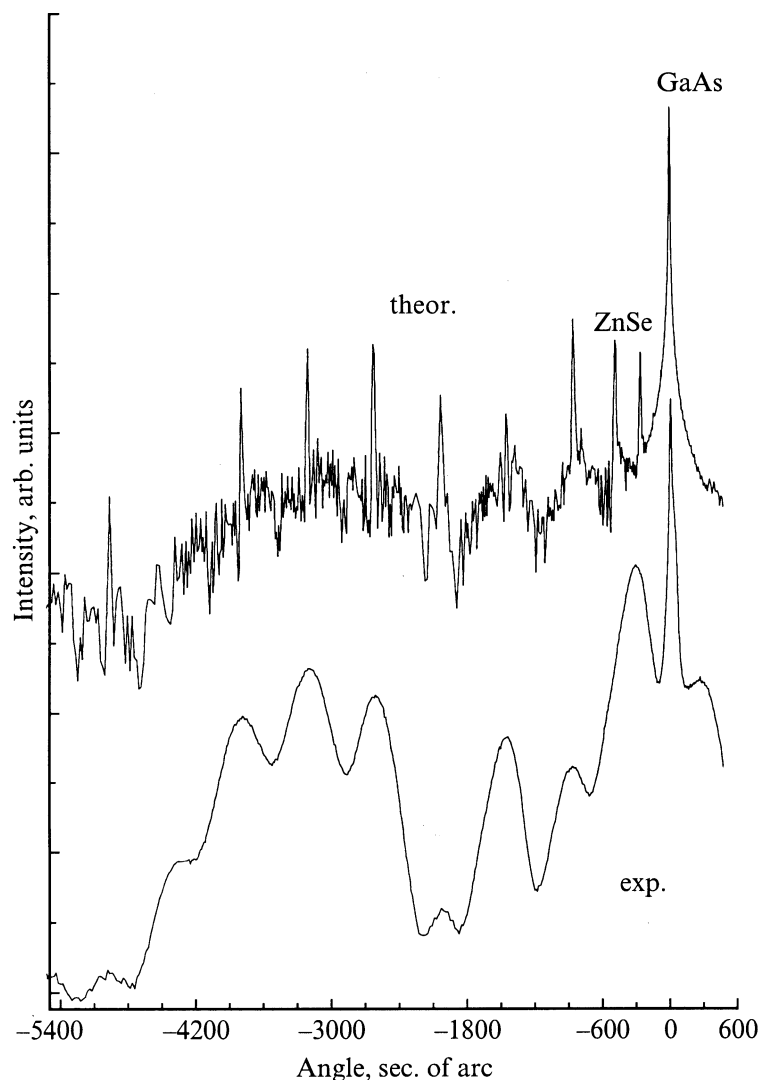


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции от сверхрешетки ZnSe/Zn_{0.53}Cd_{0.47}Se//GaAs. Толщина барьеров (ZnSe) — 65 Å, толщина ям (Zn_{0.53}Cd_{0.47}Se) — 50 Å, буферный слой (ZnSe) — 0.6 μm, число периодов — 95. Верхняя кривая получена в результате расчета. Помечены пики от подложки (GaAs) и буферного слоя (ZnSe), остальные пики, расположенные левее, — разные порядки дифракции от сверхрешетки.

особо чистых (6N) элементов Zn, Cd и Se из индивидуальных молекулярных источников. Очистка поверхности подложки от слоя естественных окислов проводилась прогревом в вакууме при 580°C в отсутствие паров селена и цинка. После остывания подложки до температуры эпитаксиального наращивания (280–320°C) подложка выдерживалась в парах цинка с эквивалентным давлением $3 \cdot 10^{-5}$ Pa в течение 100 s для предотвращения образования химических соединений селена с галлием, избыток которого содержится на поверхности подложки GaAs вследствие неконгруэнтного испарения при прогреве в вакууме.

Выращивание проводилось при отношении эквивалентных давлений молекулярного пучка Se к суммарному давлению пучков Zn и Cd, близком к двум, что обеспечивало сосуществование на поверхности сверх-

структуры, состоящей из смеси реконструкции (1 × 2) и c(2 × 2), и сверхструктуры, соответствующей условиям стехиометрического роста. При этом температура эпитаксии понижалась по мере повышения содержания Cd в выращиваемых пленках. Скорость роста поддерживалась равной 0.3–0.5 μm/h. Контроль состава наращиваемых слоев осуществлялся из соотношения интенсивностей LMM-линий Оже-переходов Zn и Se, а также по положению линий излучения квантовых ям в спектрах катодолуминесценции.

На рис. 1 приведена рентгеновская дифрактограмма одной из сверхрешеток (образец № 237), измеренная на дифрактометре ДРОН (показаны экспериментальная и рассчитанная кривые). Наличие на этой дифрактограмме большого числа эквидистантных пиков, соответствующих разным порядкам дифракции, сви-

детельствует о существовании в изучаемой структуре сверхрешетки.

Спектры длинноволнового ИК-отражения регистрировались на лабораторной модели дифракционно-го ИК-спектрометра с оптико-акустическим приемником ОАП-5 в качестве детектора ИК-излучения со спектральным разрешением не хуже 1 см^{-1} .

2. Дисперсионный анализ спектров ИК-отражения

Исследовались спектры ИК-отражения трех сверхрешеток $\text{ZnSe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ с ($x = 0.20, 0.40, 0.47$). На рис.2 кривой 1 представлен измеренный спектр решеточного ИК-отражения при 300 К для сверхрешетки $\text{ZnSe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ($x = 0.20$). Там же показаны рассчитанный спектр (кривая 2) и спектр отражения подложки GaAs (кривая 3). Из этого рисунка видно, что спектр сверхрешетки представлен только одной полосой, и последующий математический анализ это подтверждает. Для других сверхрешеток спектр решеточного отражения аналогичен, но со смещенной по частоте полосой, соответствующей решеточной моде сверхрешетки. На всех кривых отражения наблюдаются частые осцилляции, связанные с интерференцией на подложке GaAs

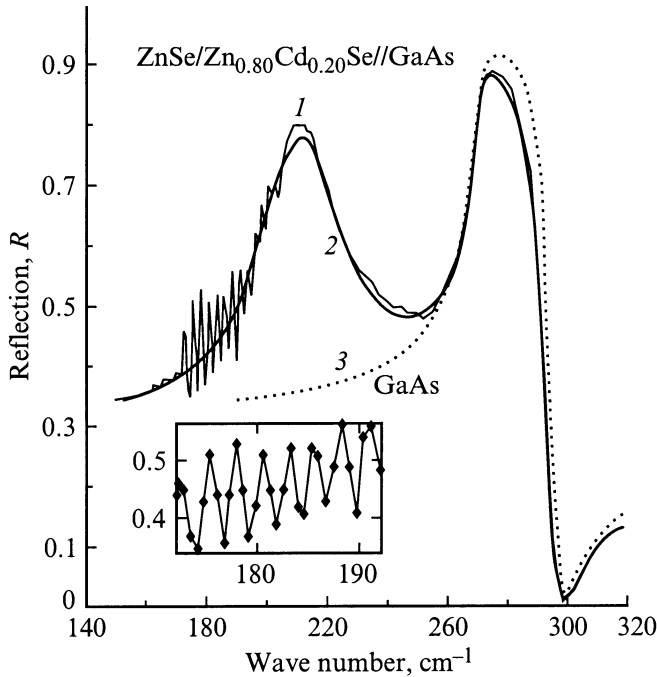


Рис. 2. Спектр ИК-отражения от сверхрешетки $\text{ZnSe}/\text{Zn}_{0.80}\text{Cd}_{0.20}\text{Se}/\text{GaAs}$. Толщина барьеров (ZnSe) — 110 \AA , толщина ям ($\text{Zn}_{0.80}\text{Cd}_{0.20}\text{Se}$) — 70 \AA , число периодов — 90. 1 — экспериментальный спектр, 2 — рассчитанный спектр, 3 — спектр отражения подложки GaAs. На вставке для интервала волновых чисел $170\text{--}190 \text{ см}^{-1}$ экспериментальные точки показаны в увеличенном масштабе. Шаг осцилляций составляет примерно 2.5 см^{-1} .

толщиной $400\text{--}500 \mu\text{m}$. На вставке эти осцилляции вместе с экспериментальными точками показаны в увеличенном масштабе для шкалы волновых чисел. Шаг осцилляций составляет примерно 2.5 см^{-1} (или $0.8 \mu\text{m}$). Показанные на вставке экспериментальные точки демонстрируют высокое спектральное разрешение прибора (лучше 1 см^{-1}), с которым регистрировались спектры отражения.

Для проведения дисперсионного анализа спектров решеточного отражения сверхрешеток задавалась модельная структура, образованная тонкой пленкой (сверхрешетка + буферный слой) поверх объемной (полубесконечной) подложки. 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 имеет вид [7]

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

где

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

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

$\lambda = 10^4/\omega$ — длина волны. Коэффициент отражения $R(\omega) = |r_{1fs}(\omega)|^2$. Более подробное обсуждение особенностей спектров отражения тонких пленок и сверхрешеток на подложке в области решеточного отражения и их интерпретации было опубликовано нами в [8].

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

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

При расчете коэффициента отражения $R(\omega)$ в формуле для $\varepsilon_f(\omega)$ варьировались частота j -й TO -моды ω_{tj} , ее сила осциллятора S_j и параметр затухания γ_j .

Из дисперсионного анализа спектров решеточного отражения сверхрешеток на подложке было установлено наличие (в пределах спектрального разрешения прибора) только одной решеточной моды вместо ожидаемых мод от слоев ZnSe и $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$, образующих сверхрешетку. В табл. 1 приведены характеристики сверхрешеток $\text{ZnSe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ($x = 0.20, 0.40, 0.47$) и результаты дисперсионного анализа экспериментальных кривых ИК-отражения.

3. Расчет изменений частот ИК-активных мод сверхрешетки под влиянием упругих напряжений. Обсуждение результатов

Чтобы объяснить наличие единственной поперечной моды в спектре, было сделано предположение, что из-за напряжений поперечные моды слоев сверхрешетки сближаются по частоте на величину, меньшую их ширины, и становятся неразличимыми в экспериментальных спектрах.

Для того чтобы подтвердить это предположение, были рассчитаны сдвиги частот поперечных мод под воздействием напряжений в слоях сверхрешетки. Расчет осуществлялся с использованием соотношения [6]

$$\frac{\Delta\omega_i}{\omega_i} = k \left(-\frac{\Delta a}{a} \right), \quad (3)$$

$$k = \frac{1}{3}(1-\gamma)^{-1} \left[\left(1 - 2\frac{\rho}{R_0} \right)^{-1} \left(\frac{R_0}{\rho} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) - \left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}} \right) - 3\frac{\rho}{R_0} \right) - \frac{9}{5}\gamma \left(2 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \right],$$

где a , Δa — постоянная решетки и ее изменение вдоль плоскости слоев, C_{11} , C_{12} — упругие константы, ρ/R_0 — отношение параметра отталкивающего потенциала к расстоянию между соседними анионом и катионом, $\gamma = ((\omega_l/\omega_t)^2 - 1)((\omega_l/\omega_t)^2 + 2)^{-1}$, ω_l , ω_t — частоты длинноволновых продольного и поперечного фононов.

Величина k для ZnSe была рассчитана в [6]. Она равна $k = k(0) = 3.33$. Значение этой константы для CdSe в кубической фазе рассчитывалось с использованием величин ω_l , ω_t , C_{11} , C_{12} для вюрцитной фазы за неимением их значений для кубической фазы, а также значения постоянной решетки $a = 6.052 \text{ \AA}$, полученного экстраполяцией [9]. Было получено $k = k(1) = 3.67$. Для твердого раствора состава x $k(x)$ рассчитывалось по формуле $k(x) = (1-x)k(0) + xk(1)$.

Постоянная решетки слоев a' в латеральном направлении определялась из условия равновесия двух натянутых друг на друга упругих слоев со свободными поверхностями, т. е. в предположении, что сверхрешетка "отрывается" от подложки. Выражение для a' имеет вид

$$a' = \frac{d_2 C_2 + d_3 C_3}{d_2 C_2 / a_2 + d_3 C_3 / a_3}, \quad (4)$$

где a_i , d_i , C_i — соответственно постоянная решетки, общая толщина слоев и комбинация упругих констант $C(x) = C_{11} + C_{12} - 2C_{12}^2/C_{11}$ для двухкомпонентного ($i = 2$, ZnSe) и трехкомпонентного ($i = 3$, Cd_xZn_{1-x}Se) материала.

Мы не нашли данных об упругих константах кубического Zn_{1-x}Cd_xSe, поэтому они рассчитывались путем интерполяции или экстраполяции, исходя из данных для граничных компонент. Для интерполяции использовалась

Таблица 1. Характеристика образцов и результаты дисперсионного анализа кривых ИК-отражения сверхрешеток ZnSe/ZnCdSe

Номер образца	243	178	237
x	0.20	0.40	0.47
$l_b, \text{ \AA}$	110	100	65
$l_w, \text{ \AA}$	70	50	50
N_p	90	100	95
$l_{\text{buf}}, \text{ м\mu}$	0.5	1.0	0.6
$\omega_t, \text{ cm}^{-1}$	204.5	202.0	202.0
S	3.2	3.1	2.9
$\Gamma, \text{ cm}^{-1}$	4.5	6.5	6.5
ε_∞	5.5	5.5	5.5
$l_{SL}, \text{ м\mu}$	1.6	1.5	1.09

Примечание. x — состав, l_b и l_w — толщины барьера (ZnSe) и ямы (ZnCdSe), N_p — число периодов сверхрешетки, l_{buf} — толщина буфера (ZnSe), ω_t , S , Γ — характеристики поперечного оптического фонона: его частота, сила осциллятора, параметр затухания, ε_∞ — высокочастотная часть диэлектрической функции, l_{SL} — толщина сверхрешетки с учетом толщины буферного слоя.

Таблица 2. Упругие константы и их комбинации $C(x)$ (в единицах $10^{10} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$) для Zn_{1-x}Cd_xSe. Первая цифра в столбцах 3–5 получена интерполяцией из граничных значений упругих констант, вторая — экстраполяцией от значений для состава $x = 0$ (ZnSe)

x	0	0.2	0.4	0.47	1
C_{11}	85.9	83.7/83.2	81.5/80.1	80.7/–	74.9
C_{12}	50.6	49.7/49.2	48.8/47.2	48.5/–	46.1
$C(x)$	76.9	74.43/74.5	71.9/71.1	70.9/–	64.3

формула $C_{ik}(x) = (1-x)C_{ik}(0) + xC_{ik}(1)$. Значения упругих констант $C_{ik}(0)$ (ZnSe) и $C_{ik}(1)$ (CdSe в фазе вюрцита) были взяты из [9]. Экстраполяция осуществлялась с помощью зависимости $C_{ik}(x) = C_{ik}(0)[a(0)/a(x)]^3$, в которой использовались значения $a(x)$ из [10].

Значения упругих констант и их комбинаций $C(x)$ приведены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что величина упругих констант, определенные обоими способами, близки друг другу. Далее будем использовать значения, полученные первым способом. Найдем частоты поперечных оптических фононов в слоях сверхрешетки для образца № 243 ($x = 0.20$). Используя данные табл. 1 и 2 для толщин слоев и величины $C(x)$, а также значения постоянных решетки для ZnSe $a_2 = 5.6686 \text{ \AA}$ [9] и для твердого раствора Cd_{0.2}Zn_{0.8}Se $a_3 = 5.729 \text{ \AA}$ [10], получим для общей постоянной решетки слоев в латеральном направлении $a' = 5.692 \text{ \AA}$. При этом растягивающая и сжимающая деформации слоев ZnSe и Cd_{0.2}Zn_{0.8}Se оказываются равными $(\Delta a/a)_2 = (a' - a_2)/a_2 = 0.4\%$ и $(\Delta a/a)_3 = (a' - a_3)/a_3 = -0.65\%$.

Подставив в формулу (3) величины этих деформаций, а также констант $k(0) = 3.33$, $k(0.2) = 3.4$, получим относительные изменения частот в слоях $(\Delta\omega_t/\omega_t)_2 = -1.33\%$, $(\Delta\omega_t/\omega_t)_3 = 2.21\%$. И наконец,

Таблица 3. Частоты ИК-активных фононов ω'_{i2} и ω'_{i3} (в cm^{-1}) в напряженных слоях ZnSe и $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ сверхрешетки в сравнении с их значениями ω_{i2} и ω_{i3} в ненапряженных материалах, а также величина параметра решетки слоев a' в латеральном направлении и соответствующие значения параметров a_2 , a_3 для ненапряженных материалов

Номер образца	243	178	237
x	0.20	0.40	0.47
$a_2, \text{\AA}$	5.6687	5.6687	5.6687
$a_3, \text{\AA}$	5.729	5.802	5.8489
$a', \text{\AA}$	5.692	5.711	5.742
$\omega_{i2}, \text{cm}^{-1}$	206.5	206.5	206.5
$\omega_{i3}, \text{cm}^{-1}$	200	193	189
$\omega'_{i2}, \text{cm}^{-1}$	203.7	201.3	197.6
$\omega'_{i3}, \text{cm}^{-1}$	204.4	203.5	201.1

Примечание. Частоты ω'_{i2} и ω'_{i3} рассчитывались с помощью формулы (3), параметр a' — с использованием (4).

воспользовавшись значениями частот поперечных фононов в ненапряженных материалах ZnSe и $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Se}$ $\omega_{i2} = 206.5 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{i3} = 200 \text{ cm}^{-1}$, найдем их значения в напряженных слоях сверхрешетки: $\omega'_{i2} = 203.7 \text{ cm}^{-1}$, $\omega'_{i3} = 204.4 \text{ cm}^{-1}$.

Расчет для остальных образцов проводился аналогичным образом. Для образца с $x = 0.35-0.40$ значение постоянной решетки бралось также из [10], а для образца с составом $x = 0.47$ получалось линейной интерполяцией из значений для ZnSe и CdSe в кубической фазе. Данные расчета сведены в табл. 3. Из рассмотрения таблицы следует, что поперечные моды слоев ZnSe и $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ в сверхрешетке существенно сближаются по частоте. Разность их частот под влиянием напряжений уменьшается в зависимости от образца в 5–9 раз и становится в 2–6 раз меньше ширины γ_i .

Таким образом, наличие единственной поперечной моды в ИК-спектре сверхрешетки ZnSe/ $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ объясняется схождением мод под влиянием упругих напряжений. Этот вывод не может изменить учет буферного слоя. Можно оценить верхнюю границу воздействия буфера, предположив, что буфер находится в нерелаксированном состоянии и не имеет упругого контакта с подложкой. В этом случае при расчете a' по формуле (4) в толщину d_2 надо включить толщину буфера. Разность частот $|\omega'_{i2} - \omega'_{i3}|$ в этом случае только уменьшается, однако сам дополнительный эффект оказывается незначительным.

Интересен вопрос о том, почему буфер не проявляется в ИК-спектре (так же как и в рентгеновском). Причиной этого может служить его меньшая толщина по сравнению с толщиной сверхрешетки, а также несовершенство структуры, приводящее к большому уширению ИК-активных мод этого слоя.

Список литературы

- [1] Л.К. Водопьянов, С.П. Козырев, Ю.Г. Садофьев. ФТТ **41**, 6, 982 (1999).
- [2] P. Gingo, M. De Vittorio, R. Rinald, R. Cingolani. Phys. Rev. **B54**, 23, 16 934 (1996).
- [3] M. Strassberd, V. Kutzer, U. Pohl, A. Hoffman, N.N. Ledentzov, D. Bimberg, A. Rosenauer, U. Fisl, D. Gerthsen, I.I. Krestnikov, M.V. Maximov, P.S. Kop'ev, J.I. Alferov. Appl. Phys. Lett. **72**, 8, 972 (1998).
- [4] J.S. Milnes, C. Morhain, S.A. Telfer, B. Urbaszek, I. Galbraith, K.A. Prior, B.C. Cavenett. Appl. Phys. Lett. **73**, 21, 3141 (1998).
- [5] I. Hernandez-Colderon, E. Lopez-Luna, J. Luyo, M. Melendez-Lira, O. de Milo, P. Dias, L. Hernand, J. Fuentes. J. Crist. Growth **175/176**, 571 (1997).
- [6] В.С. Виноградов, Л.К. Водопьянов, С.П. Козырев, Ю.Г. Садофьев. ФТТ **41**, 11, 1948 (1999).
- [7] H.W. Verleur. JOSA **58**, 1356 (1968).
- [8] С.П. Козырев. ФТТ **36**, 10, 3008 (1994).
- [9] Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology / Ed. K.-H.Hellwege. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N.Y. (1982). V. 178. P. 139, 202.
- [10] Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. Полупроводниковые твердые растворы A^2B^6 и их применение. Воениздат, М. (1982). 208 с.