

Длинноволновая ИК спектроскопия сверхрешеток ZnTe/CdTe с квантовыми точками

© Л.К. Водопьянов, С.П. Козырев, Г. Карчевски*

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Институт физики Польской академии наук,
02-668 Варшава, Польша

(Поступила в Редакцию 17 января 2003 г.)

Представлены результаты анализа спектров решеточного ИК отражения от многопериодных сверхрешеток ZnTe/CdTe с квантовыми точками CdTe, выращенными методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке GaAs с буферным слоем CdTe. Показано, что спектры изучаемых структур характеризуются тремя интенсивными полосами отражения, связанными с колебательными возбуждениями в подложке GaAs, в потенциальных барьерах ZnTe и в буферном слое CdTe. Анализ каждой из обнаруженных полос позволил по сдвигу фононных частот выявить наличие внутренних упругих напряжений в приповерхностном слое подложки GaAs, а также в потенциальных барьерах ZnTe. Установлена релаксация упругих напряжений в разделяющих слоях ZnTe при увеличении их толщины. Обнаружено отщепление дополнительной моды от основной полосы отражения, которую мы связываем с проявлением ZnTe-подобных колебаний образовавшегося сплава ZnCdTe за счет взаимодиффузии Cd и Zn на границах раздела.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-02-7110).

В последнее время наблюдается заметный интерес к изучению сверхрешеток (СР) на основе несогласованных по решеточному параметру полупроводниковых материалов. В таких структурах создаются благоприятные условия для образования самоорганизующихся квантовых точек (СОКТ). Много внимания уделено исследованиям СОКТ в структурах на основе Ge/Si и соединений III-V (InAs/GaAs, InSb/GaSb и др.). Однако, физические свойства квантовых точек в структурах на основе полупроводниковых соединений II-VI изучены относительно мало. Впервые квантовые точки в II-VI структурах обнаружены в работе [1] из анализа спектров фотолюминесценции. Многослойные структуры с квантовыми точками на основе селенидов подробно изучены в [2,3], где обнаружена пространственная корреляция между квантовыми точками, находящимися в последовательных слоях. Сверхрешетки с квантовыми точками на основе теллуридов изучались в работах [4–6]. Было обнаружено влияние толщины барьеров ZnTe, разделяющих слои с квантовыми точками, на возникновение корреляций между СОКТ, находящимися в смежных слоях. Однако, указанные выше работы посвящены изучению структурных и электронных (фотолюминесценция) свойств СОКТ. Динамика решетки таких структур, т.е. их фононные свойства, насколько нам известно, практически не изучалась. Между тем анализ колебательных спектров СР дает прямую информацию об их физических свойствах.

В настоящей статье представлены результаты измерений и анализа спектров решеточного ИК отражения от сверхрешеток с квантовыми точками CdTe/ZnTe.

1. Выращивание сверхрешеток с квантовыми точками и измерения

Сверхрешетки выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложке (100) GaAs с толстым буферным слоем CdTe. Толщина буферного слоя составляла около $4.5\ \mu\text{m}$. Выращенные структуры состояли из 200 периодов слоев CdTe толщиной 2.5 ML (ML — монослой), разделенных потенциальным барьером ZnTe толщиной 12 ML (структура B12) и 25 ML (структура B25). Структура с толщиной барьерного слоя 75 ML (структура B75) была ограничена 100 периодами. Выращенные структуры изучались на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 2000 с точечным разрешением 0.27 nm. Анализ изменений решеточных параметров в направлении роста показал, что в изучаемых структурах наблюдаются островки CdTe диаметром 6–10 nm и толщиной порядка 2 nm. Мы интерпретируем эти островки как самоорганизующиеся квантовые точки. Интересно отметить, что реальная толщина квантовых точек (КТ) оказывается гораздо больше, чем толщина выращиваемого слоя CdTe (толщина монослоя CdTe равна 0.324 nm; 2.5 ML = 0.81 nm), что, возможно, объясняется взаимодиффузией Cd и Zn, усиленной повышенной температурой роста. Полученные на ПЭМ изображения выявили вертикальную корреляцию между островками CdTe, т.е. островок в соответствующем слое располагается над аналогичным островком в нижнем слое и т.д. Причем линия, соединяющая коррелированные островки, наклонена под углом 40° к направлению роста. Однако помимо коррелированных квантовых точек были обнаружены хаотически расположенные островки CdTe,

причем оба типа КТ сосуществуют в одном и том же образце. Наблюдаемая вертикальная корреляция СОКТ объясняется анизотропией упругой энергии в материале матрицы (ZnTe) [7].

Спектры длинноволнового ИК отражения регистрировались на лабораторной модели вакуумного дифракционного ИК спектрометра, а также на Фурье-спектрометре фирмы Брукер со спектральным разрешением не хуже 1 cm^{-1} .

2. Анализ спектров решеточного ИК отражения и обсуждение результатов

Спектры решеточного ИК отражения при 300 К для сверхрешеток с квантовыми точками CdTe, разделенных потенциальным барьером ZnTe толщиной 12 (B12) и 25 ML (B25), показаны на рис. 1, на котором представлены экспериментальные точки и сплошными жирными линиями — расчетные спектральные кривые. Для иллюстративных целей спектр структуры B25 смещен по оси ординат R на 0.2. Спектральная область в окрестности 270 cm^{-1} соответствует области решеточного отражения подложки GaAs, а особенности спектров в окрестности 140 и 170 cm^{-1} соответствуют CdTe- и ZnTe-колебаниям буферного слоя и сверхрешетки. На всех кривых отражения в области прозрачности подложки GaAs, буферного слоя CdTe и сверхрешетки CdTe/ZnTe наблюдаются частые осцилляции, связанные с интерференцией на подложке GaAs толщиной $400\text{--}500 \mu\text{m}$. На рисунке они проявляются для частот менее 140 cm^{-1} и частично между модами ZnTe-колебаний и областью решеточных колебаний подложки GaAs.

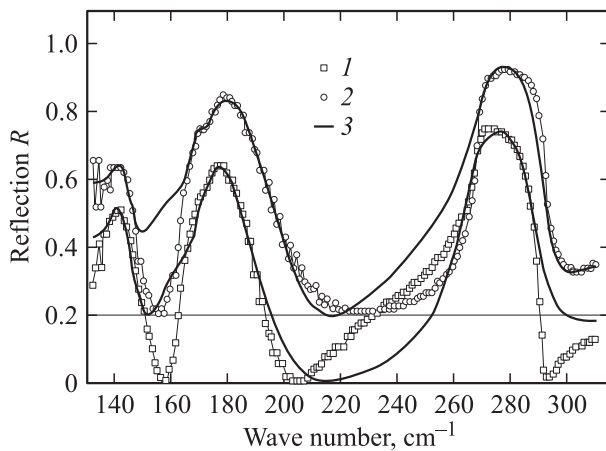


Рис. 1. Спектры решеточного ИК отражения для двух сверхрешеток B12 и B25, выращенных на подложке GaAs, с толщинами потенциальных барьеров 12 и 25 ML. 1, 2 — экспериментальные точки для B12 и B25 соответственно, 3 — расчетные спектральные кривые.

Особенности спектров ИК-отражения в области решеточных колебаний и их интерпретации для структур пленка/подложка для случая тонкой пленки ($1\text{--}2 \mu\text{m}$) обсуждались нами ранее [8] на примере структур $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{GaAs}$. Спектр отражения в этом случае имеет довольно простой вид. Основные черты такого спектра относительно спектра отражения подложки в области ее прозрачности напоминают кривую поглощения пленки и легко поддаются математической обработке с использованием дисперсионного анализа. Особенность интерпретации решеточных спектров изучаемых сверхрешеток связана с тем, что в состав структуры входит толстый буферный слой CdTe ($4.5 \mu\text{m}$). В совокупности с толщиной сверхрешетки (в среднем $3.5 \mu\text{m}$) общая толщина структуры составляет $\sim 8 \mu\text{m}$, что сопоставимо с глубиной проникновения возбуждающего ИК-излучения в образец. Поэтому здесь уже строго не работает приближение тонкой пленки ($d_f \ll \lambda$) и количественное определение дисперсионных параметров слоя CdTe весьма затруднительно.

Для проведения дисперсионного анализа спектров решеточного отражения сверхрешеток использовалась модельная структура, образованная тонкой пленкой (сверхрешетка и буферный слой) поверх полубесконечной подложки. В рамках такой модельной структуры для пленки толщиной L с диэлектрической функцией $\epsilon_f(\omega)$ и подложки с диэлектрической функцией $\epsilon_s(\omega)$ при нормальном падении света амплитудный коэффициент отражения (без учета многократного отражения в пленке) имеет вид [9]

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

где

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

$$r_{fs}(\omega) = \frac{\sqrt{\epsilon_f(\omega)} - \sqrt{\epsilon_s(\omega)}}{\sqrt{\epsilon_f(\omega)} + \sqrt{\epsilon_s(\omega)}} \quad \text{и} \quad \beta = \frac{2\pi L \sqrt{\epsilon_f(\omega)}}{\lambda},$$

λ — длина волны. Коэффициент отражения $R(\omega) = |r_{1fs}(\omega)|^2$. Учет многократного отражения в пленке на границах раздела пленка/подложка и пленка/вакуум приводит к очень громоздкому выражению для коэффициента отражения, которое не несет дополнительной информации о решеточных колебаниях в пленке кроме учета интерференционных эффектов.

Диэлектрическая функция сверхрешетки как целого $\epsilon_{SL}(\omega) = \epsilon_f(\omega)$ рассматривалась в классической аддитивной форме

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

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

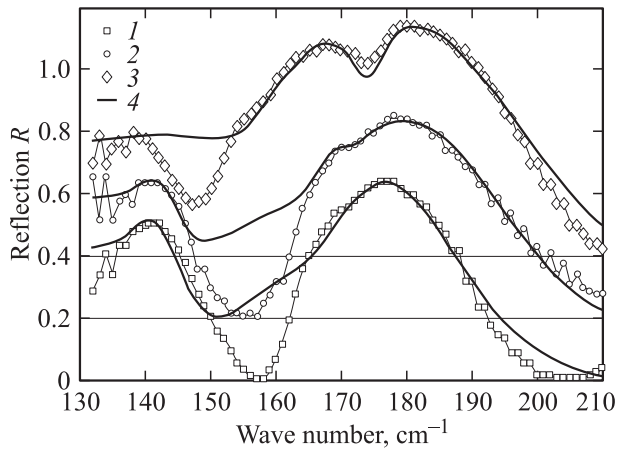


Рис. 2. Спектры решеточного ИК отражения для трех сверхрешеток B12 (1), B25 (2) и B75 (3), полученные в области ZnTe- и CdTe-колебаний, 4 — расчетные спектральные кривые.

Рассмотрим сначала результаты анализа формы полосы отражения подложки GaAs. Рассчитанная частота решеточной моды GaAs для подложки с осажденным на нее буферным слоем CdTe толщиной $4.5 \mu\text{m}$ равняется 267 cm^{-1} , что на 3 cm^{-1} меньше значения решеточной моды объемного кристалла GaAs, а параметр затухания γ для этой моды равен 8 cm^{-1} . Для сравнения для подложки GaAs с осажденным на нее слоем ZnSe частота решеточной моды GaAs равняется 269 cm^{-1} , а параметр затухания γ этой моды равен 2.5 cm^{-1} , что в пределах ошибки измерения совпадает со значениями параметров ненапряженной подложки. Смещение частоты решеточной ТО-моды подложки GaAs на 3 cm^{-1} в исследуемых структурах вызвано, по видимому, упругими напряжениями на границе раздела подложки GaAs с буферным слоем CdTe из-за большого различия их решеточных параметров. Действительно, для пары CdTe/GaAs разница постоянных решетки $\Delta a = 6.48 - 5.65 = 0.83 \text{ \AA}$, в то время как для пары ZnSe/GaAs $\Delta a = 0.02 \text{ \AA}$. Большое значение параметра затухания $\gamma = 8 \text{ cm}^{-1}$ в области GaAs свидетельствует о том, что приповерхностный слой подложки сильно деформирован в результате возникновения упругих напряжений на границе раздела подложки GaAs с буферным слоем CdTe.

Полоса отражения в области 140 cm^{-1} связана с буферным слоем CdTe. Как отмечалось выше, из-за большой толщины буферного слоя анализ этой моды в рамках используемой при расчете модели является некорректным, и поэтому рассматриваться не будет.

Наиболее интересный эффект проявляется в структурах с квантовыми точками CdTe, разделенными потенциальным барьером ZnTe, при исследовании моды ZnTe-колебаний в зависимости от толщины потенциального барьера. На рис. 2 представлены спектры решеточного отражения в окрестности ZnTe-моды для трех структур с различной толщиной барьерного слоя ZnTe: B12 (1),

B25 (2) и B75 (3). Сплошными жирными линиями изображены расчетные кривые, полученные из дисперсионного анализа. Для иллюстративных целей спектральные кривые смещены относительно друг друга в направлении оси ординат R . Из дисперсионного анализа установлено, что для структуры B12 с наиболее тонким барьерным слоем ZnTe-колебания характеризуются одной сильной модой $\omega_{t1} = 172 \text{ cm}^{-1}$. Для структуры B25 энергия сильной моды повышается до $\omega_{t1} = 173.5 \text{ cm}^{-1}$ и появляется дополнительная мода $\omega_{t2} = 169 \text{ cm}^{-1}$. Для структуры B75, в которой слой CdTe толщиной 2.5 ML чередуется с барьерным слоем ZnTe толщиной 75 ML , ZnTe-колебания определяются двумя сравнимыми по силе модами $\omega_{t1} = 176$ и $\omega_{t2} = 165 \text{ cm}^{-1}$. С изменением толщины барьерного слоя значение сильной моды ω_{t1} изменяется от 172 до 176 cm^{-1} и в пределах ошибки измерения приближается к значению поперечной моды $\omega_t = 177 \text{ cm}^{-1}$ чистого ZnTe. Это означает, что в структуре B12 тонкие барьерные слои ZnTe сильно растянуты чередующимися с ними слоями CdTe и толстым буферным слоем CdTe. В более тонких слоях CdTe напряжения частично снимаются за счет образования самоорганизующихся квантовых точек. В структуре B75 барьерные слои уже достаточно толстые, чтобы в них завершилась релаксация упругих напряжений.

Моду 169 cm^{-1} для структуры B25, переходящую в моду 165 cm^{-1} для структуры B75, мы связываем с модой сплава ZnCdTe, образующегося на границах раздела слоев в результате взаимодиффузии Cd и Zn. В работе [10] изучалась перестройка фононного спектра сплава $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ в зависимости от состава x . Из анализа полученных данных была определена зависимость частот ТО-мод ZnTe- и CdTe-подобных колебаний от состава. Используя эту зависимость, мы оценили по частотному положению отщепленной полосы отражения состав образовавшегося сплава. Он оказался равным $x = 0.15 - 0.20$.

Следует отметить, что в исследуемых структурах мы не смогли наблюдать колебательные возбуждения непосредственно в квантовых точках CdTe. Дело в том, что тонкие слои КТ ($2.5 \text{ ML} = 0.81 \text{ nm}$) были экранированы толстым буферным слоем CdTe ($4.5 \mu\text{m}$). И поскольку глубина проникновения возбуждающего ИК-излучения при формировании отраженной волны велика (порядка $10 - 15 \mu\text{m}$), спектр решеточного ИК-отражения несет в себе интегральную характеристику о всех слоях, составляющих изучаемую структуру. Это позволяет проследить возникновение упругих напряжений в различных компонентах структуры.

Совершенно другая картина возникает при использовании метода комбинационного рассеяния (КР) света. Здесь возбуждение спектров КР происходит светом видимого диапазона и глубина проникновения составляет $100 - 200 \text{ nm}$. В этом случае информация снимается с верхней части структуры, представляющей собственно сверхрешетку. В таких условиях на тех же образцах нам

удалось наблюдать колебательные возбуждения непосредственно в квантовых точках CdTe [11]. Оказалось, что природа этих колебаний существенным образом отличается от природы фононов в объемном кристалле.

Таким образом, анализ решеточных спектров длинноволнового ИК отражения от сверхрешеток ZnTe/CdTe со слоями квантовых точек позволил установить наличие в них упругих напряжений. О возникновении таких напряжений мы судим по сдвигу частот поперечных оптических фононов, локализованных в соответствующих частях изучаемой наноструктуры. Обнаружено, что упругие напряжения возникают в подложке GaAs, что можно объяснить несоответствием решеточных параметров подложки и буферного слоя CdTe. Разделяющие потенциальные слои также находятся в напряженном состоянии. Удалось проследить релаксацию этих упругих напряжений в барьерах ZnTe при увеличении их толщин от 12 до 75 ML. К сожалению, виброны в квантовых точках CdTe наблюдать не удалось, так как они были экранированы толстым буферным слоем. Наблюдение отщепленной полосы отражения в области ZnTe-моды для структур B25 и B75 свидетельствует об образовании в процессе роста твердого раствора ZnCdTe, что, по-видимому, связано с взаимодиффузией Zn и Cd на границах раздела слоев.

Авторы выражают благодарность В.С. Багаеву и Е. Махову за проведение измерений на Фурье-спектрометре.

Список литературы

- [1] V.S. Bagaev, V.V. Zaitsev, V.V. Kalinin, S.R. Oktyabrskii, A.F. Plotnikov. Sol. Stat. Commun. **88**, 777 (1993).
- [2] L. Krestnikov, M. Strassburg, M. Caesar, A. Hoffmann, U.W. Pohl, D. Bimberg, N.N. Ledentsov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen. Phys. Rev. B **60**, 8695 (1999).
- [3] N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Ivanov. Phys. Rev. B **61**, 16 015 (2000).
- [4] В.В. Зайцев, В.С. Багаев, Е.Е. Онищенко. ФТТ, **41**, 4, 717 (1999).
- [5] G. Karczewski, S. Mackowski, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, J. Kossut. Appl. Phys. Lett. **74**, 3011 (1999).
- [6] S. Mackowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, S. Kret, A. Szczepanska, P. Dlugewsk. Appl. Phys. Lett. **78**, 3884 (2001).
- [7] V. Holy, G. Springholz, M. Pinczolits, G. Bouer. Phys. Rev. Lett. **83**, 356 (1999).
- [8] Л.К. Водопьянов, С.П. Козырев, Ю.Г. Садофьев. ФТТ **41**, 6, 982 (1999).
- [9] H.W. Verleur. JOSA **58**, 6 (1968).
- [10] С.П. Козырев, В.Н. Пырков, Л.К. Водопьянов. ФТТ **34**, 2367 (1992).
- [11] Л.К. Водопьянов, В.С. Виноградов, Н.Н. Мельник, Г. Карчевски. Письма в ЖЭТФ **77**, 3, 171 (2003).