## ИК-спектроскопия решеточных колебаний и сравнительный анализ сверхрешеток ZnTe/CdTe с квантовыми точками на подложке GaAs с буферными слоями ZnTe и CdTe

## © С.П. Козырев¶

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

(Получена 8 декабря 2008 г. Принята к печати 17 декабря 2008 г.)

Представлен сравнительный анализ многопериодных сверхрешеток ZnTe/CdTe с квантовыми точками CdTe, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке GaAs с буферными слоями ZnTe и CdTe. Сопоставлялись индуцированные упругими напряжениями сдвиги собственных частот мод CdTe- и ZnTe-подобных колебаний материалов, образующих аналогичные сверхрешетки, но выращенные на разных буферных слоях ZnTe и CdTe. Условия формирования квантовых точек в сверхрешетках ZnTe/CdTe на буферных слоях ZnTe и CdTe радикально отличаются.

PACS: 78.67.Hc, 78.40.Fy

Многие электронные приборы включают в себя напряженные слои, образующиеся в процессе роста полупроводникового слоя на подложке с отличающимися решеточными параметрами. Напряженные слои в таких приборах являются метастабильными или нестабильными (в зависимости от величины решеточного рассогласования) по отношению к частичной релаксации упругих напряжений через образование трехмерных островков в плоском слое. Подобная релаксация напряжений приводит к грубому интерфейсу и развитию дислокаций несоответствия. Однако тот же механизм релаксации напряжений в гетероструктурах с большим решеточным рассогласованием через образование бездислокационных островков в плоском слое приводит к созданию наноструктур с самоорганизующимися "квантовыми точками", если островки из полупроводника с малой шириной запрещенной зоны внедрены в матрицу с большей шириной запрещеной зоны [1]. Понятно, что структуры с квантовыми точками (КТ) привлекают внимание исследователей по причине, что физические свойства КТ отличны от свойств объемного материала. Для исследования структур с КТ в основном используются методы электронной микроскопии высокого разрешения, а из спектроскопических методов — фотолюминесценция. Инфракрасная (ИК) спектроскопия решеточных колебаний позволяет оценить распределение упругих напряжений в гетероструктурах с напряженными слоями по сдвигам частот собственных колебаний для материалов, образующих гетероструктуры. Но толщина этих гетероструктур должна составлять ~ 1 мкм. Поэтому исследования КТ с использованием ИК спектроскопии решеточных колебаний ограничиваются сверхрешетками с большим числом повторений (~ 100).

Система ZnTe/CdTe характеризуется большим рассогласованием по решеточному параметру (6.4%). Первая попытка наблюдать колебательные возбуждения в KT CdTe в сверхрешетках ZnTe/CdTe была предпринята в [2] при исследовании методом отражательной ИК спектроскопии многопериодных (число периодов равно 200) сверхрешеток ZnTe/CdTe с КT CdTe, выращенных на подложке GaAs с буферным слоем CdTe. Поскольку исследования проводятся ИК излучением с длиной волны 30-80 мкм, спектр решеточного ИК отражения несет в себе интегральную характеристику обо всех слоях, составляющих исследуемую сверхрешетку, и о подложке с буферным слоем. В спектре наблюдалась сильная мода ~ 140 см<sup>-1</sup>, соответствующая решеточным колебаниям толстого буферного слоя CdTe, а выделить моду, соответствующую колебательным возбуждениям в КТ CdTe, не удалось.

Замена буферного слоя CdTe на буферный слой ZnTe привела к положительному результату. В предыдущей статье I [3] был представлен анализ спектров решеточных колебаний для многопериодных сверхрешеток ZnTe/CdTe с КТ CdTe, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке GaAs с буферным слоем ZnTe. Для этих сверхрешеток квантовых точек (СРКТ) на буферном слое ZnTe удалось наблюдать колебательные возбуждения КТ CdTe (в действительности это моды твердого раствора CdZnTe, обогащенного CdTe) с частотой мод  $\sim 150$  и  $\sim 156$  см<sup>-1</sup>, характеризуемые большим сдвигом собственной частоты по отношению к объемному значению (140 см<sup>-1</sup>). Частотный сдвиг решеточных колебаний вызван упругими напряжениями, возникшими в слоях сверхрешетки из-за большого различия решеточных параметров ZnTe

Таблица 1. Параметры исследуемых структур СРКТ

Структура	b05	b50	b12	b25	b75
Буферный слой	ZnTe	ZnTe	CdTe	CdTe	CdTe
Толщина слоя CdTe, ML	3	3	2.5	2.5	2.5
Толщина спейсера ZnTe, ML	5	50	12	25	75
Число слоев CdTe	400	100	200	200	100

<sup>¶</sup> E-mail: skozyrev@sci.lebedev.ru

Структура	b05	b50	b12	b25	b75
CdTe-подобные моды $\omega_t \operatorname{cm}^{-1}/S/\gamma \operatorname{cm}^{-1}$	150/0.8/12 157/0.25/11	149/0.4/13 156/0.5/13	140/1.1/9	140.5/1.1/10	140/0.55/8
ZnTe-подобные моды $\omega_t \operatorname{cm}^{-1}/S/\gamma \operatorname{cm}^{-1}$	174/1.2/13 178/0.7/10	175/1.1/8 179/0.8/11	169/0.65/6 173.5/0.3/7	169/1.0/8 174/0.4/8	164/2.2/8 175/0.3/7

**Таблица 2.** Параметры решеточных колебаний (частота ТО моды  $\omega_{ij}$ , ее сила осциллятора  $S_j$  и параметр затухания  $\gamma_j$ ), рассчитанные из дисперсионного анализа спектра решеточного отражения

Примечание. Объемные значения частот ТО колебательных мод  $\omega_t^{\text{CdTe}} = 140 \text{ см}^{-1}, \, \omega_t^{\text{ZnTe}} = 179 \text{ см}^{-1}.$ 

(a = 0.610 нм) и CdTe (a = 0.648 нм). Параметры CPKT СdТе на буферном слое ZnTe и СdTe представлены в табл. 1, а параметры решеточных колебаний (частота моды, ее сила осциллятора и параметр затухания) для этих СРКТ CdTe, рассчитанные из дисперсионного анализа спектров решеточного отражения, — в табл. 2. Параметры сверхрешеток и результаты анализа спектров решеточного отражения для сверхрешеток **b05** и **b50** на буферном слое ZnTe взяты из [3], а для сверхрешеток **b12**, **b25** и **b75** на буферном слое CdTe из [2]. Из дисперсионного анализа спектра решеточных колебаний, рассмотренного в статье I [3], и результатов электронно-микроскопических исследований подобной системы ZnSe/CdSe с таким же рассогласованием по решетке (6.8%) [4] установлено, что при формировании сверхрешетки из тонких слоев CdTe между толстыми барьерными слоями ZnTe в процессе осаждения CdTe образуется вместо чистого CdTe более толстый слой твердого раствора переменного состава Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te c преимущественным составом  $x \approx 0.2$ . И в нем распределены наноостровки (ZnCd)Те с повышенным содержанием CdTe (квантовые точки). Особенностью этой системы сверхрешеток ZnTe/CdTe с КТ CdTe на буферном слое ZnTe является то, что она физически понятна и доступна для модельных расчетов. В сверхрешетке ZnTe/CdTe тонкий слой CdTe с ростовой толщиной 3 монослоя (ML), из которого в процессе осаждения формируются упругонапряженные бездислокационные наноостровки, внедрен между толстыми барьерными слоями ZnTe, а сама сверхрешетка ZnTe/CdTe выращивалась на буферном слое ZnTe. Из табл. 2 для структур b05 и b50 видно, что частоты ZnTe решеточных мод буферного и барьерного слоев не разрешаются между собой и равны 179 см<sup>-1</sup> — собственной частоте объемного ненапряженного ZnTe. Мода  $\sim 175 \, \mathrm{cm}^{-1}$  соответствует твердому раствору  $Zn_{1-x}Cd_xTe$  с  $x \approx 0.2$ , в слое такого состава сформированы упругонапряженные наноостровки, обогащенные CdTe, с частотой колебательного возбуждения  $\sim 150 \,\mathrm{cm}^{-1}$ . Таким образом, формирование КТ CdTe (наноостровков) происходит в толстой матрице ZnTe. Между сверхрешеткой и буферным слоем если и есть напряжения, то они незначительны, и это позволило выполнить в статье I [3] модельные расчеты деформаций в слоях квантовых точек и упругих напряжений, приводящих к сдвигу частот собственных колебаний в них, в приближении модели жестких ионов.

Для сверхрешеток ZnTe/CdTe с KT CdTe на буферном слое CdTe ситуация совершенно иная, и необходимо понять отличительные особенности процесса формирования наноструктур самоорганизующихся КТ в этой системе. На буферный слой CdTe осаждается барьерный слой ZnTe с толщиной, значительно превышающей критическую величину (для ZnTe на CdTe она составляет 2-3 ML), и только после этого осаждается тонкий (2.5 ML) слой CdTe. Таким образом, слой CdTe, при осаждении которого должны формироваться КТ CdTe, осаждается на уже напряженный барьерный слой ZnTe. Из табл. 2 для структур b12 и b25 можно видеть, что частота решеточной моды барьерного слоя ZnTe составляет 169 см<sup>-1</sup> (для объемного ZnTe она равна 179 см $^{-1}$ ). Еще одна особенность для структур **b12** и b25: наблюдается только одна мода CdTe-подобных колебаний на частоте 140 см<sup>-1</sup>, совпадающей с частотой собственных колебаний объемного CdTe. Естественно приписать моду 140 см<sup>-1</sup> толстому (4.5 мкм) буферному слою. Моду колебательных возбуждений КТ CdTe идентифицировать не удалось, хотя сила осциллятора этой моды для сверхрешетки ZnTe/CdTe с числом повторений, равных 200, должна быть достаточно большой, чтобы моду можно было наблюдать.

Колебательные возбуждения в КТ СdTe структур b12 и b25 удалось наблюдать методом комбинационного рассеяния света (КРС) в работе [5]. В спектроскопии КРС возбуждение спектра происходит излучением видимого диапазона с глубиной проникновения 100-200 нм. Доступная информация ограничивается верхней частью структуры, представляющей собственно сверхрешетку, без буферного слоя. Для конфигурации измерений в геометрии обратного рассеяния активация разрешена, согласно правилам отбора по симметрии, только для продольных оптических (LO) фононов. В спектре КРС полосу, соответствующую LO-моде CdTe на  $\sim 170 \,\mathrm{cm}^{-1}$ , обнаружить не удалось. Но обнаружена мода  $\sim 140 \,\mathrm{cm}^{-1}$ , активная в КРС. По мнению авторов [5], природа этой моды колебаний существенно отличается от природы фононов в объемных кристаллах, она связана с квазинульмерной формой квантовых точек CdTe. Рассчитывался спектр колебательных возбуждений в КТ CdTe сферической формы. Возникающий при попе-

речных колебаниях внутри сферы симметричный заряд на поверхности сферы не создает (согласно теореме Гаусса) электрического поля внутри сферы, но влияет на колебания вне сферы, что приводит к появлению LO-колебаний с частотой, равной ТО-колебаниям внутри сферы. Рассмотренный механизм также справедлив для сфероида. Если квантовым точкам CdTe соответствует колебательная мода ~ 140 см<sup>-1</sup>, то они оказываются ненапряженными и их колебательную моду действительно невозможно выделить в ИК спектрах решеточного отражения из-за экранирования ее сильной CdTe-модой буферного слоя. Но возможно ли существование ненапряженных квантовых точек CdTe между напряженными барьерными слоями ZnTe (частота колебательной моды в них уменьшилась до 169 см<sup>-1</sup> по сравнению со  $179 \, \text{см}^{-1}$  для ненапряженного ZnTe)?

В работе [6] представлены результаты электронномикроскопических исследований, выполненных для аналогичных сверхрешеток ZnTe/CdTe на буферном слое CdTe с толщиной барьерного слоя ZnTe от 3 до 75 ML. Исследования показали, что между барьерными слоями ZnTe с толщиной менее 25 ML в системе ZnTe/CdTe с большим решеточным рассогласованием образуются квазинульмерные наноостровки CdTe, локальные положения которых с наноостровками CdTe в соседних слоях оказываются коррелированными через поля упругих напряжений в барьерных слоях ZnTe. Теория вертикальных и латеральных корреляций, индуцированных упругими напряжениями в СРКТ, рассматривалась в [7]. После осаждения на слой с наноостровками CdTe барьерного слоя ZnTe на его поверхности проявляется рельеф распределения упругих напряжений с четко выраженными минимумами и максимумами в латеральных направлениях. При последующем осаждении тонкого слоя CdTe это приводит к диффузионным смещениям осаждаемых адатомов в определенные локальные места на поверхности, определяемые потенциальным рельефом, и образованию зародышей новых наноостровков CdTe. Положения новых наноостровков CdTe оказываются коррелированными с наноостровками CdTe в предыдущем слое.

Авторы [6] считают, что наблюдаемые ими при электронно-микроскопическом анализе особенности в распределении наноостровков CdTe в сверхрешетках ZnTe/CdTe на буферном слое CdTe в полной мере объясняются теорией, изложенной в [7]. Возможно, этой же теорией можно объяснить и другие особенности формирования сверхрешеток ZnTe/CdTe с KT CdTe на буферном слое CdTe. При осаждении барьерного слоя ZnTe на толстый буферный слой CdTe сначала осаждается смачивающий упругонапряженный слой ZnTe, в котором при дальнейшем осаждении упругие напряжения частично релаксируются через образование упругонапряженных наноостровков ZnTe. Они распределены в слое твердого раствора ZnCdTe, образующемся в результате усиленной взаимодиффузии Cd и Zn из-за большого рассогласования решеточных параметров CdTe и ZnTe. При последующем осаждении ZnTe в слое создается

очень неоднородное поле упругих напряжений, индуцированное упругонапряженными наноостровками ZnTe на границе с толстым буферным слоем CdTe. На поверхности барьерного слоя ZnTe с ростовой толщиной  $\sim 10\,ML$ создается рельеф распределения упругих напряжений. При последующем осаждении тонкого (2.5 ML) слоя CdTe на поверхности барьерного слоя ZnTe образуются наноостровки CdTe в наиболее напряженных местах там в наибольшей степени достигается решеточное согласование с ненапряженными наноостровками CdTe. А в менее напряженных местах поверхности барьерного слоя ZnTe, где рассогласование по решетке между слоем CdTe и барьерным слоем ZnTe наибольшее, в результате взаимодиффузии Zn и Cd из барьерного слоя ZnTe и остатков слоя CdTe формируется напряженная среда ZnCdTe, в которой оказываются распределенными ненапряженные островки CdTe. Частота моды ZnTeподобных колебаний твердого раствора ZnCdTe равна  $\sim 174 \,\mathrm{cm}^{-1}$ . Отклонение от значения объемного ZnTe 179 см<sup>-1</sup> вызвано тем, что это мода твердого раствора ZnCdTe и сам слой ZnCdTe — напряженный. Дальнейшее формирование сверхрешетки соответствует механизму, ранее рассмотренному в соответствии с [7].

Таким образом, условия формирования квантовых точек CdTe в аналогичных сверхрешетках ZnTe/CdTe, но на подложках с разным буферным слоем ZnTe и CdTe, радикально отличаются. В CPKT на буферном слое ZnTe KT CdTe формируются между ненапряженными барьерными слоями ZnTe (конечно, за исключением тонких переходных слоев ZnCdTe переменного состава). В CPKT на буферном слое CdTe KT CdTe формируются ненапряженными в результате осаждения слоя CdTe на поверхность напряженного барьерного слоя ZnTe с очень неоднородным рельефом распределения упругих напряжений. Источником этих напряжений является граничная область между толстым буферным слоем CdTe и барьерным слоем ZnTe.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы президиума РАН "Низкоразмерные квантовые структуры" и РФФИ, проект № 07-02-00899-а.

## Список литературы

- [1] J. Tersoff. Phys. Rev. Lett., 81, 3183 (1998).
- [2] Л.К. Водопьянов, С.П. Козырев, Г. Карчевски. ФТТ, 45, 1713 (2003).
- [3] С.П. Козырев. ФТП, 43, 342 (2009).
- [4] N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Ivanov. Phys. Rev. B, 61, 16015 (2000).
- [5] Л.К. Водопьянов, В.С. Виноградов, Н.Н. Мельник, Г. Карчевски. Письма ЖЭТФ, 77 (3–4), 171 (2003).
- [6] S. Mackowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, S. Kret, A. Szczepanska, P. Dluzewski, G. Prechtl, W. Heiss. Appl. Phys. Lett., 78, 3884 (2001).
- [7] V. Holy, G. Springholz, M. Pinczolits, G. Bauer. Phys. Rev. Lett., 83, 356 (1999).

Редактор Л.В. Беляков

## IR spectroscopy of the lattice vibrations and the comparative analysis of ZnTe-CdTe quantum-dot superlattices on a GaAs substrate with a ZnTe and CdTe buffer layers

S.P. Kozyrev

Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

**Abstract** The comparative analysis of the IR lattice vibration spectra of the multiperiod ZnTe/CdTe superlattices with CdTe quantum dots is presented. The superlattices were grown by molecular-beam epitaxy on a GaAs substrate with ZnTe and CdTe buffer layer. The strain-induced shifts of the TO-phonon frequencies of CdTe- and ZnTe-like vibrations are compared for the similar superlattices grown on the different buffer layers (ZnTe and CdTe). The conditions for the formation of quantum dots in ZnTe/CdTe superlattices on the ZnTe and CdTe buffer layers were found to be radically different.