

**ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zn_x Cd_{1-x} S$**

Е. А. Бибиков, А. К. Водольянов, К. Ш. Аникеева

Исследование спектров оптического пропускания тонких полупроводниковых пленок в далекой инфракрасной (ИК) области спектра позволяет наиболее точно определить частоты поперечных оптических фонов ω_{TO} центра зоны Бриллюзена /1/. При наклонном падении света на поверхность пленки, как впервые было показано Берреттансом /2/, должна также наблюдаться полоса поглощения на частоте продольного оптического фонона ω_{LO} . Измерения пропускания тонких пленок при наклонном падении чувствительны к поляризации света. Когда вектор напряженности электрического поля E лежит в плоскости падения (р-поляризация), должны наблюдаться две полосы поглощения на частотах ω_{TO} и ω_{LO} , в случае же ориентации E перпендикулярно плоскости падения (s-поляризация) - только на частотах ω_{LO} .

Строгая теория /3/, рассматривавшая взаимодействие света с колебаниями решетки кристаллического слоя ограниченной толщиной, приводит в предельном случае тонких пленок к тем же качественным результатам. Однако, эта теория дает возможность точно рассчитать частотную зависимость коэффициента поглощения A и связать его с коэффициентами затухания фонона Γ_a и поляритона Γ_v . Так для частот, близких к ω_{LO} , согласно этой теории поглощение пленки толщиной $d \ll \lambda$ при падении р-поляризованного света под углом θ будет:

$$A = \frac{2\Gamma_a \Gamma_v}{4(\omega - \omega_{LO})^2 + (\Gamma_a + \Gamma_v)^2}, \quad (1)$$

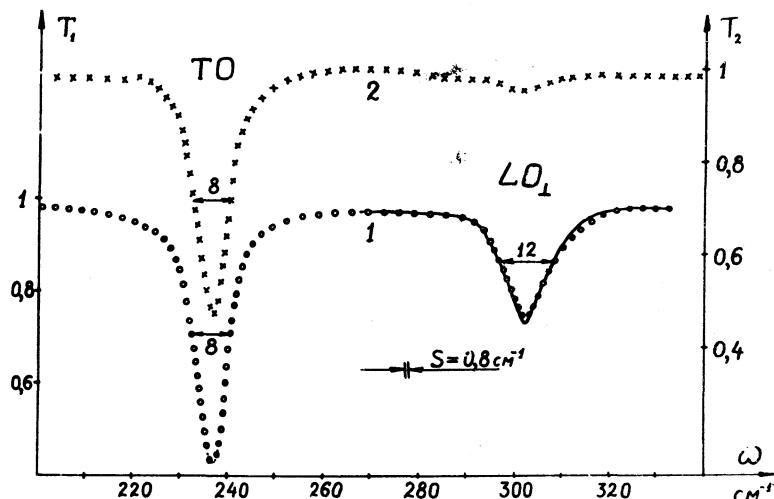
$$\Gamma_v = \frac{\pi d}{\cos \theta} \sin^2 \theta \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \omega_{LO}^2, \quad (2)$$

где ϵ_0 и ϵ_∞ - диэлектрические проницаемости соответственно на частотах $\omega \ll \omega_{TO}$ и $\omega \gg \omega_{LO}$.

Мы исследовали оптическое поглощение в далекой ИК области в тонких ($d = 0,5 \div 2$ мкм) слоях полупроводниковых соединений типа A_2B_6 - ZnS и CdS и смешанных кристаллов на их основе, нанесенных на металлическое зеркало. Так как метод ИК поглощения дает прямую информацию о частотах длинноволновых оптических фонов, то мы выбрали его для исследования динамических свойств системы твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}S$. По поводу характера изменения фонового спектра данной системы в зависимости от состава в литературе имеются противоречивые данные. В работах /4/ и /5/ исследовались массивные монокристаллы указанной системы методом ИК отражения и комбинационного рассеяния света. Было показано, что система $Zn_xCd_{1-x}S$ обнаруживает "одномодовое" поведение, т.е. для любого x существует только один продольный и один поперечный оптический фонон в центре зоны Бриллюзена. Значения частот этих фононов плавно меняются при переходе от одного исходного соединения (CdS) к другому (ZnS). Отщепленных локальных и щелевых колебаний при этом не возникает. В работе /6/, где твердые растворы $Zn_xCd_{1-x}S$ получались в виде тонких пленок на подложке из кремния и изучались методом ИК поглощения, был обнаружен сложный характер поведения, не подпадающий ни под одномодовый, ни под двухмодовый тип.

Исследуемые нами пленки твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}S$ напылялись в вакууме ($\approx 10^{-6}$ мм Hg) на аллюминиевое зеркало, поддерживаемое при температуре 250°C . После напыления пленки подвергались отжигу в атмосфере аргона при $T = 450^\circ\text{C}$ в течение 1,5 часов. Качество полученных таким образом пленок контролировалось методами рентгеноструктурного анализа. Эти измерения показали, что большинство пленок содержало высокие концентрации точечных дефектов и механических напряжений. Некоторые пленки представляли собой механическую смесь различных фаз твердых растворов (CdS, ZnS и $Zn_xCd_{1-x}S$), но для дальнейшего исследования отбирались только пленки строго однофазного состава. В случае, когда пленки обладали высокой концентрацией свободных носителей (обычно до отжига в аргоне), плазмон-фононное взаимодействие приводило к искашению спектров пропускания. Полоса поглощения, связанная с TO-фононами, сильно уширялась, а LO-полоса исчезала совсем. Такие

пленки также исключались из рассмотрения. Присутствие же точечных дефектов и других нарушений кристаллической решетки, как показали наши исследования, не влияет заметным образом на частоты длинноволновых оптических фононов.

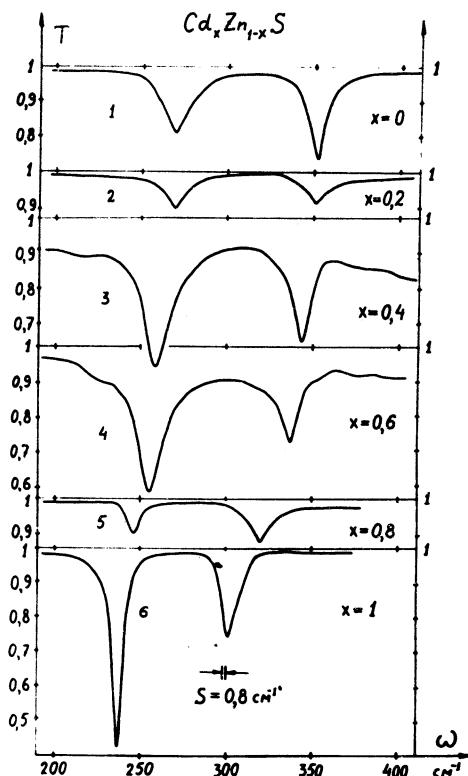


Р и с. I. Спектр пропускания тонкой пленки CdS. 1 - в р-поляризованном свете; 2 - в с-поляризованном свете.

Спектры пропускания тонких пленок измерялись на лабораторном ИК спектрометре, сконструированном авторами /7/. Измерение спектров пропускания проводилось при комнатной температуре в линейно-поляризованном свете. Для того, чтобы избежать эффекта генерации свободных носителей неразложенным светом от источника (что существенно в случае полупроводниковых материалов), измеряемые образцы помещались в пучок разложенного света после монохроматора. Разрешающая способность спектрометра при исследовании пленок в линейно-поляризованном свете были не хуже $1,0 \text{ см}^{-1}$.

На рис. I представлены спектры пропускания тонкой пленки CdS, напыленной на алюминиевое зеркало в с- и р-поляризованном свете. В соответствии с теорией /3/ наблюдался только один пик поглощения на частоте ω_{TO} в с-поляризованном свете и два пика на частотах ω_{TO} и ω_{LO} в р-поляризованном свете. Рас-

считанная теоретически полоса пропускания на частоте ω_{LO} в р-поляризованном свете совпадает с экспериментальной в пределах ошибки измерения $\Delta T = \pm 0,5\%$. Расчет производился по формулам



Р и с. 2. Спектры пропускания тонких пленок системы $Cd_xZn_{1-x}S$ в р-поляризованном свете. 1 - $x = 0$; 2 - $x = 0,2$; 3 - $x = 0,4$; 4 - $x = 0,6$; 5 - $x = 0,8$; 6 - $x = 1$.

(1) и (2). При этом $T = I - 2A$ и d равно удвоенной толщине пленки. Единственным подгоночным параметром была величина Γ_a , выбранное значение которой хорошо согласуется со значением, полученным из независимых измерений на монокристаллах.

На рис. 2 представлены спектры пропускания тонких пленок системы твердых растворов $Cd_xZn_{1-x}S$, полученные в р-поляризо-

вакууме свете. В спектрах пропускания пленок для каждого определенного состава проявляется только два пика поглощения на частотах ω_{TO} и ω_{LO} . Это свидетельствует о том, что исследуемая система твердых растворов обладает одномодовым поведением.

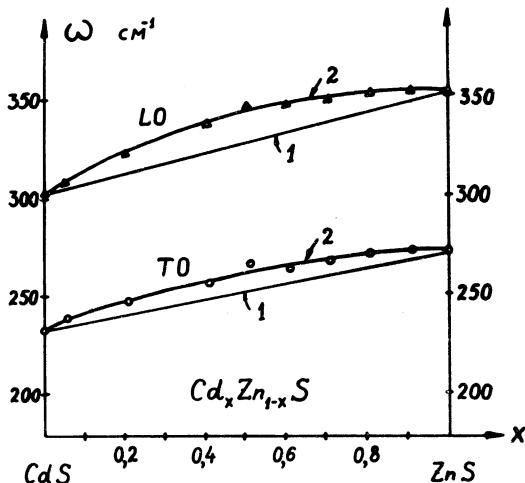


Рис. 3. Зависимость частот длинноволновых оптических фононов от состава твердых растворов $Cd_xZn_{1-x}S$. 1 - теоретическая кривая (метод I); 2 - теоретическая кривая (метод II).

На рис. 3 представлена зависимость длинноволновых частот оптических фононов от состава твердых растворов. На том же рисунке приведены зависимости, рассчитанные исходя из феноменологической теории, развитой Чангом и Митробом /8/. В указанной работе предлагается два метода расчета - приближенный (I) и более точный (II). Как видно из рис. 3, наши экспериментальные данные лучше согласуются со вторым методом расчета.

Таким образом, проведенные нами исследования взаимодействия света длинноволнового ИК диапазона с колебаниями решетки тонких слоев смешанных кристаллов на основе соединений A_2B_6 показали, что при замещении атомов Cd атомами Zn в CdS и при замещении атомов Zn атомами Cd в ZnS возникает резонансное колебание примесных атомов, т.е. частоты колебаний примесей попадают в разрешенную область зоны оп-

тических колебаний беспримесного кристалла. Поэтому можно считать, что при изменении состава твердых растворов функция плотности состояний фононов может только деформироваться и сдвигаться по частоте, но не может расщепляться, о чем свидетельствует отсутствие дополнительной структуры в спектрах пропускания пленок системы $Zn_xCd_{1-x}S$.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность профессору В. И. Малышеву за ряд полезных советов, способствовавших выполнению этой работы.

Поступила в редакцию
19 февраля 1973 г.

Л и т е р а т у р а

1. М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. "ИЛ", 1958 г.
2. D. W. Bergemann. Phys. Rev., 130, 2193 (1963).
3. R. Fuchs, K. L. Kliewer. Phys. Rev., 150, 573 (1966).
4. G. Lucovsky, E. Davis, E. Lind. Proc. of the Intern. Confer. on the Physics II-VI Semiconductors. W. A. Benjamin, Inc., New York, 1967.
5. Л. К. Водопьянов, Б. С. Умаров, Л. А. Сисоев, Л. А. Саркисов. ФТТ, 13, 799 (1971).
6. M. P. Lisitsa, M. Valakh, N. K. Konovets. Phys. Status Solidi, 34, 269 (1969).
7. Е. А. Виноградов, Л. К. Водопьянов, В. И. Малышев. Труды МГТИ, стр. I, 1972 г.
8. I. F. Chang, S. S. Mitra. Phys. Rev., 172, 924 (1968).