

535.37:539.216.2

©1994

СРАВНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ZnSe/GaAs (100), ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДАМИ ГАЗОФАЗНОЙ И ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ ГАЗОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ

А.В.Коваленко, А.Ю.Мекекечко, В.В.Тищенко, Н.В.Бондарь

Проанализированы спектры экситонного отражения и экситонной фотолуминесценции эпитаксиальных пленок ZnSe на GaAs (100), выращенных методами газофазной и фотостимулированной газофазной эпитаксии. Изменения в оптических характеристиках гетероэпитаксиальных слоев, улучшение морфологии поверхности и качества кристаллической структуры образцов, выращенных методом фотостимулированной газофазной эпитаксии, трактуются на основе модели роста эпитаксиального слоя при резонансном фотовозбуждении с учетом возмущения sp^3 -связей. Наблюдаемые различия в оптических характеристиках тонких и толстых пленок связаны с изменением вида деформационных напряжений в гетероэпитаксиальном слое ZnSe. При $d < d_{cr} = 0.88 \mu$ в них превалирует деформация сжатия, обусловленная рассогласованием параметров кристаллических решеток, а при $d > d_{cr}$ — деформация растяжения, связанная с различием коэффициентов термического расширения для ZnSe и GaAs.

Экситонная спектроскопия позволяет получить ценную информацию о структурном совершенстве эпитаксиального слоя, наличии в нем неконтролируемых примесей, а также изучить влияние деформационных напряжений, вызванных влиянием альтернативной подложки на зонную структуру пленки, а следовательно, и на энергетический спектр экситонных состояний.

В настоящем сообщении возможности экситонной спектроскопии продемонстрированы на примере анализа результатов исследований тонких напряженных монокристаллических пленок ZnSe, выращенных на подложках GaAs (100) методами газофазной (ГФЭ) и фотостимулированной газофазной эпитаксии (ФГФЭ). Выращивание пленок осуществлялось на компьютеризированной ростовой установке с горизонтальным кварцевым реактором, имеющим три основных канала для размещения и испарения вещества в токе очищенного водорода. Четвертый, добавочный, канал для ввода водорода в реактор предназначен для перемешивания потоков реагентов перед подложкой. Обтекаемый вход и выход реактора, специальная геометрия его внутренней полости, расположение каналов позволили добиться устойчивых ламинарных течений газа-носителя. В качестве источника ZnSe использовался порошок фирмы «Merck». Коррекция стехиометрии эпитаксиального слоя достигалась благодаря сверхдавлению Zn или Se, испаряемых из элементарных источников в одном из основных каналов

протекания водорода. Осадочная зона имела принудительное водяное охлаждение, поэтому эпитаксиальные слои выращивались в поле значительного температурного градиента ($\sim 200^\circ \text{C/cm}$), что способствовало получению исключительно чистых пленок [1]. Оптимальные технологические параметры роста подробно приведены в [2,3].

В качестве объектов исследования выбраны три образца. Первый образец был выращен методом ГФЭ при температуре $T = 256^\circ \text{C}$, расход газа-носителя $\sim 0.2 \text{ l/min}$, скорость роста $\sim 1.7 \mu/\text{h}$, толщина эпитаксиального слоя 0.55μ . Второй образец был получен при тех же технологических параметрах роста, с той же толщиной эпитаксиального слоя, но методом ФГФЭ. Во время роста второго образца на подложку GaAs (100) воздействовало рассеянное излучение He-Cd лазера ($h\nu = 2.8 \text{ eV}$, $P = 1.5 \text{ mW/cm}^2$). Третий образец был также выращен методом ФГФЭ и отличался от предыдущего образца толщиной эпитаксиального слоя — 3.5μ . В дальнейшем для краткости отобранные образцы будем называть 1, 2 и 3 соответственно.

Такой подбор объектов исследования не случаен. С одной стороны, он позволяет отметить изменения в спектрах экситонного отражения и фотолюминесценции, обусловленные процессами фотостимуляции эпитаксиального роста, а с другой стороны, подчеркнуть отличия в оптических характеристиках эпитаксиальных слоев, связанные с изменением их толщины. Последнее важно в связи с тем, что из-за внутренних деформационных напряжений, существующих в гетероэпитаксиальной структуре ZnSe/GaAs (100), вырожденная в точке Γ валентная зона объемного ZnSe в эпитаксиальном слое расщепляется на подзоны «легких» (lh) и «тяжелых» (hh) дырок. В пленках с $d_0 < 0.15 \mu$ преобладает деформация сжатия, обусловленная рассогласованием параметров кристаллических решеток эпитаксиального слоя и подложки. При этом расщепленные lh и hh подзоны не пересекаются, подзона hh находится ближе к зоне проводимости, а ширина запрещенной зоны ZnSe увеличивается. Напряжение сжатия уменьшается в диапазоне толщин пленки $d_0 < d < d_{cr} = 0.88 \mu$ за счет появления дислокаций несоответствия. При $d > d_{cr}$ в пленке преобладает деформация растяжения, обусловленная различием коэффициентов термического расширения для ZnSe и GaAs. В этом случае подзоны lh и hh пересекаются, подзона lh находится ближе к зоне проводимости, а ширина запрещенной зоны ZnSe уменьшается. Сказанное анализировалось в [4-6] и учитывалось нами при анализе природы экситонных полос фотолюминесценции и спектров экситонного отражения напряженных слоев ZnSe на GaAs (100) в [7,8].

Для облегчения анализа, связанного с сопоставлением спектров фотолюминесценции отобранных образцов, данные об энергетическом положении максимумов экситонных полос фотолюминесценции сведены в таблицу. Следует подчеркнуть, что значения энергий излучения полос фотолюминесценции свободных экситонов, обусловленных «легкими» (E_{ln}) и «тяжелыми» (E_{hh}) дырками, во всех случаях хорошо коррелировали с соответствующими значениями, определенными по данным спектров экситонного отражения. Трактовка природы экситонных полос фотолюминесценции ранее обсуждалась в [7,8] и хорошо согласуется с данными обзора [6]. Наблюдаемые в спектрах фотолюминесценции двухэлектронные переходы (к этой группе относятся экстремумы, от-

меченные в таблице цифрами 1-6) более подробно обсуждены в работе [8]. Под экстремумом $L - LO$ ($h\nu = 2.7761$ eV) мы имеем в виду лазерную реплику. Линия I_v ($h\nu = 2.7740$ eV), наблюдаемая в образце 1, по данным [9,10] является результатом неэкситонной рекомбинации на локальном дефекте (возможно, на месте Se), вместе с лазерной репликой $L - LO$ не включена в таблицу. Некоторые различия в значениях энергии связи связанных экситонов на одном центре, но с различными эффективными массами дырок, вероятнее всего, обусловлены разной точностью определения энергетического положения свободных и связанных экситонов ввиду существенного различия этих линий по интенсивностям и полуширинам.

Сопоставление спектров экситонного отражения (рис. 1) и фотолюминесценции (рис. 2) образцов 1 и 2 позволяет отметить улучшение

Энергетическое положение максимумов в спектрах экситонной фотолюминесценции пленок ZnSe на GaAs (100). $T = 4.5$ K

Номер образца	Экситонная линия	Примесь или дефект	Положение экситонного максимума, eV	Энергия связи (E) или разность энергий ($\Delta E = E_{2s,2p,3p} - E_{1s}$) для линий 1-6, meV
1	E_{lh}		2.8044	
	E_{hh}		2.8030	
	$I_2(D^0, X_{hh})$	Ga	2.7985	4.5
	$I_1^y(A^0, X_{hh})$	Na	2.7935	9.5
	$I_1^x(A^0, X_{hh})$	Li	2.7890	14
	$I_1(A^0, X_{hh})$	VZn	2.7802	22.8
	$I_1 - LO$		2.7486	
2	E_{lh}		2.8049	
	E_{hh}		2.8034	
	$I_{20}^{lh}(D^0, X_{lh})$	Ga	2.7998	5.1
	$I_{20}^{hh}(D^0, X_{hh})$	Ga	2.7988	4.6
	$I_3(D^+, X_{hh})$	Ga	2.7968	6.6
	$I_1^y(A^0, X_{hh})$	Na	2.7938	9.6
	$I_1^x(A^0, X_{hh})$	Li	2.7893	14.1
	1 — I_{2s}^{lh}		2.7797	20.1
	2 — I_{2p}^{lh}		2.7792	20.6
	3 — I_{3p}^{lh}		2.7753	24.5
	4 — I_{2s}^{hh}		2.7787	20.1
	5 — I_{2p}^{hh}		2.7781	20.7
	6 — I_{3p}^{hh}		2.7743	24.5
	7 — $E_{lh} - LO$		2.7733	
	8 — $E_{hh} - LO$		2.7718	
9 — $I_{20}^{lh} - LO$		2.7688		
10 — $I_{20}^{hh} - LO$		2.7673		
11 — $I_1^y - LO$		2.7629		
12 — $I_1^x - LO$		2.7580		

Номер образца	Экситонная линия	Примесь или дефект	Положение экситонного максимума, eV	Энергия связи (E) или разность энергий ($\Delta E = E_{2s,2p,3p} - E_{1s}$) для линий 1-6, meV
3	E_{hh}		2.8026	
	E_{lh}		2.8013	
	$I_{20}^{hh}(D^\circ, X_{hh})$	Ga	2.7964	6.2
	$I_{20}^{lh}(D^\circ, X_{lh})$	Ga	2.7944	6.9
	$I_1^x(A^\circ, X_{lh})$	Li	2.7984	11.9
	$I_1^y(A^\circ, X_{lh})$	P	2.7873	14
	$I_1^d(A^\circ, X_{lh})$	Cu	2.7823	19
	$I_1(A^\circ, X_{lh})$	VZn	2.7808	20.5
	1 — I_{2s}^{lh}		2.7741	20.3
	2 — I_{2p}^{lh}		2.7736	20.8
	3 — I_{3p}^{lh}		2.7702	24.2
	4 — I_{2s}^{hh}		2.7761	20.3
	5 — I_{2p}^{hh}		2.7751	21.3
	7 — $E_{hh} - LO$		2.7711	
	8 — $E_{lh} - LO$		2.7693	
	9 — $I_{20}^{hh} - LO$		2.7647	
	10 — $I_{20}^{lh} - LO$		2.7633	
$I_1 - LO$		2.7490		

ние оптических характеристик пленки ZnSe вследствие фотостимуляции процесса эпитаксиального роста. Это проявляется в отчетливо регистрируемой в спектрах экситонного отражения образца 2 розетке экситонного состояния с квантовым числом $n = 2$ ($h\nu = 2.815$ eV). В образце 2 возросла интенсивность излучения свободных экситонов, полуширина линий экситонных полос фотолюминесценции уменьшилась, наблюдались двухэлектронные переходы, которые регистрируются только в оптических качественных образцах, а интенсивность излучения линий I_v и $I_1(VZn)$ существенно уменьшилась, что указывает на выравнивание стехиометрии и уменьшение концентрации собственных дефектов в эпитаксиальном слое. Образцы, выращенные методом ФГФЭ, обладали зеркальной поверхностью. Рентгенодифракционный анализ показал уменьшение полуширины дифракционных линий отражения в этих образцах по сравнению с подобными слоями, но выращенными методом ГФЭ. Это также свидетельствует о кристаллическом совершенстве образцов, выращенных методом ФГФЭ.

Перечисленные факты удовлетворительно объясняются следующей моделью роста при ФГФЭ. Резонансное поглощение энергии излучения растущим слоем ZnSe с образованием свободных ($e-h$) пар ослабляет ионную связь, перераспределяет плотность электронных состояний и возмущает sp^3 -конфигурацию, что порождает фотоиндуцированное метастабильное состояние. Дальнейшее увеличение мощности излучения привело бы к обычной фотодесорбции. Для небольших мощностей возбуждения прямая фотодесорбция не наступает, а релаксация

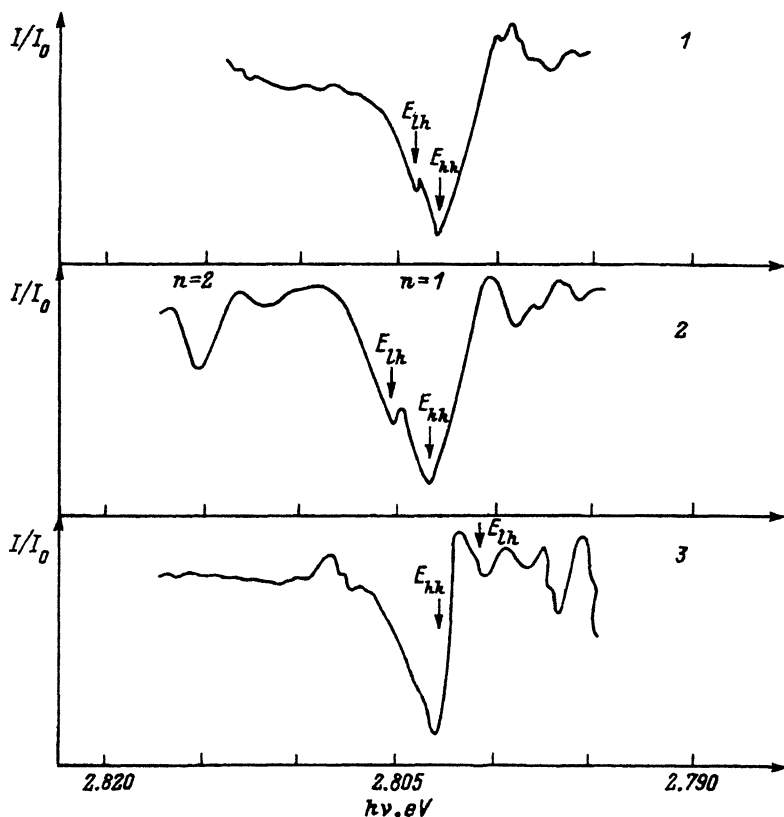


Рис. 1. Спектры экситонного отражения образцов 1, 2 и 3 соответственно. $T = 4.5$ К.

из фотоиндуцированного состояния осуществляется через рекомбинацию $(e-h)$ пар или медленную рекомбинацию с участием глубоких безызлучательных центров. Высвобождаемая энергия при этом передается приповерхностному слою ZnSe, что приводит к снижению теплоты адсорбции и усилению процесса миграции адсорбированных атомов по поверхности. Это незначительно уменьшает скорость роста, что наблюдалось нами экспериментально, но одновременно приводит и к упорядочению кристаллической структуры растущего слоя.

Фотостимуляция процесса эпитаксиального роста может вызвать и селективную десорбцию атомов Se с поверхности растущего слоя. Это объясняется различной деформацией sp^3 -связи при присоединении Se или Zn. В случае возбуждения свободных $(e-h)$ пар и при переходе электронов к катионной подрешетке ослабляется заряженная форма химической адсорбции, происходит перезарядка адсорбированного комплекса к нейтральной форме с резким понижением теплоты адсорбции и увеличением скорости десорбции для атомов Se. Это предотвращает возможность «забрызгивания» растущей монокристаллической поверхности ZnSe молекулами Se_2 , образующимися в результате химических реакций в газовой фазе, и образование V_{Zn} в эпитаксиальном слое. При подсоединении Zn фотолюминесценция оказывает обратное

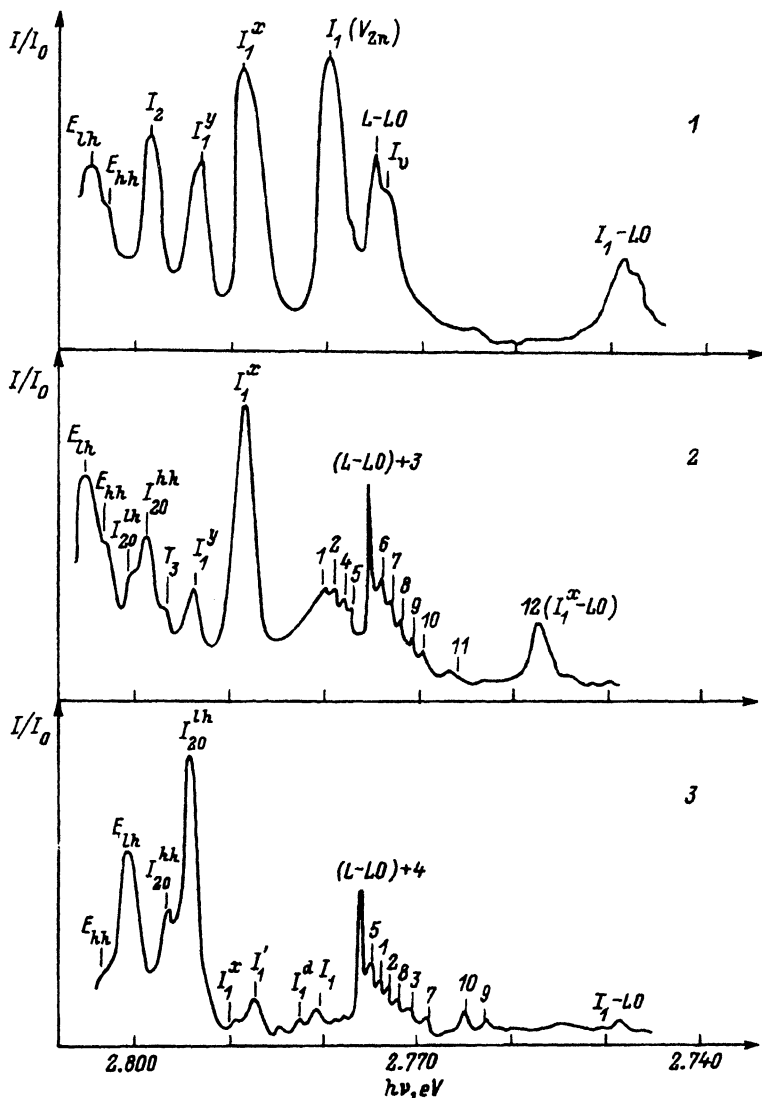


Рис. 2. Спектры экситонной фотолюминесценции образцов 1, 2 и 3 соответственно. $T = 4.5$ К.

воздействие: происходит «затягивание» адсорбированного атома Zn в кристаллическую решетку вследствие нового качества заряженной формы химической адсорбции, обусловленной спецификой деформации sp^3 -связи.

Наряду с селективностью по сорту атомов существует избирательность воздействия фотостимуляции при ФГФЭ по различным состояниям агрегации. На любых собственных дефектах (V_{Zn} , V_{Se}) величина теплоты адсорбции значительно ниже ее значения для упорядоченного кристаллического слоя. При воздействии внешнего излучения ослабление ионной связи приведет к миграции и десорбции слабосвязанных

адатомов в дефектных местах. Это будет стимулировать установление двумерного зародышеобразования, обеспеченного механизмом движения ступенек, что в свою очередь также улучшает кристаллическое совершенство эпитаксиального слоя. Сказанное объясняет уменьшение интенсивности излучения линий I_v и $I_1(V_{Zn})$, улучшение морфологии поверхности и качества кристаллической структуры эпитаксиального слоя в образцах, выращенных методом ФГФЭ.

Различия в оптических характеристиках образцов 2 и 3, выращенных методом ФГФЭ, объясняются изменением вида деформационных напряжений в эпитаксиальном слое. Если для образца 2 характерно неравенство $E_{hh} < E_{lh}$, то для образца 3 характерно неравенство $E_{hh} > E_{lh}$. Благодаря снижению интенсивности излучения полосы I_1^+ в толстой пленке удалось выделить экситонные полосы фотолюминесценции, связанные с неконтролируемыми примесями фосфора и меди. В целом следует подчеркнуть, что спектры экситонной фотолюминесценции образцов 2 и 3 схожи.

Список литературы

- [1] Umar-Syed, Lilley P. // Cryst. Growth. 1988. V. 88. N 3. P. 415-418.
- [2] Коваленко А.В., Лиллей П. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 1. С. 49-52.
- [3] Бондарь Н.В., Коваленко А.В., Тищенко В.В., Мекекечко А.Ю. // Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 12. С. 2520-2522.
- [4] Yao T., Okoda Y., Matsui S., Ishida K., Fujimoto I. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 81. N 1-4. P. 518-523.
- [5] Shahzad K. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 12. P. 8309-8312.
- [6] Gutowski J., Presser N., Kudlek G. // Phys. St. Sol. (a). 1990. V. 20. N 11. P. 11-59.
- [7] Бродин М.С., Тищенко В.В., Бондарь Н.В., Коваленко А.В., Мекекечко А.Ю. // УФЖ. 1992. Т. 37. № 12. С. 1802-1806.
- [8] Коваленко А.В., Мекекечко А.Ю., Бондарь Н.В., Тищенко В.В., Шекочишин Ю.М., Румянцева С.М., Малышенко И.С. // ФТП. 1992. Т. 26. № 7. С. 1251-1255.
- [9] Shahzad K., Olego D.J., Cammack D.A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 17. P. 13016-13019.
- [10] Shahzad K., Olego D.J., Cammack D.A. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 101. P. 763-766.

Днепропетровский государственный университет

Поступило в Редакцию
22 ноября 1993 г.