

Выращивание пленок ZnSe на GaAs (100) методом рентгеностимулированной газофазной эпитаксии

© А.В. Коваленко

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Получена 11 января 1995 г. Принята к печати 19 февраля 1996 г.)

Эпитаксиальные пленки ZnSe на GaAs (100) были выращены методом рентгеностимулированной газофазной эпитаксии с использованием источника УРС-55а (излучение $\text{Cu}_{K\alpha}$; $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$; $P \sim 1-3 \text{ мВт/см}^2$) из порошкового сырья в токе очищенного водорода. Исследованы различия в спектрах фотолюминесценции и экситонного отражения монокристаллических пленок ZnSe на GaAs (100) при $T = 4.5 \text{ К}$, испытывающих деформацию сжатия и выращенных методами рентгеностимулированной газофазной эпитаксии и обычной газофазной эпитаксии. Полученные результаты указывают на улучшение кристаллической структуры эпитаксиального слоя, полученного методом рентгеностимулированной газофазной эпитаксии. Это подтверждается и данными рентгенодифракционного анализа. Обнаруженные эффекты объясняются рентгеноактивационными процессами адсорбции и десорбции, изменением поверхностной подвижности адсорбированных атомов.

Массовое производство тонкопленочных приборов для целей микро- и оптоэлектроники стимулирует дальнейшее совершенствование технологий синтеза полупроводниковых пленок с заданными оптическими свойствами. В случае выращивания высококачественных пленок широкозонных соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ из-за жестких требований к химической чистоте и структурному совершенству слоев число приемлемых технологий резко сужается. К ним можно отнести молекулярно-лучевую эпитаксию, осаждение из газовой фазы с применением металлоорганических соединений, атомарную послыонную эпитаксию и газофазную эпитаксию [1–5]. В этой связи особое место занимают такие ростовые методики, которые позволяют корректировать свойства пленки в процессе роста путем воздействия на ее поверхность лазерного излучения, плазмы и т. п. [4–8].

Цель настоящей работы — сравнение свойств пленок ZnSe на GaAs (100), выращенных методами газофазной (ГФЭ) и рентгеностимулированной газофазной эпитаксии (РГФЭ).

Гетероструктуры ZnSe/GaAs (100) выращивались из порошкового источника фирмы "Merck" в токе очищенного водорода. Технологические параметры синтеза слоев и описание ростовой установки подробно изложены в [9,10]. Для рентгеновской стимуляции процесса эпитаксии использовались низкие мощности излучения, не приводящие к прямой десорбции, следствием которой является ухудшение морфологии поверхности эпитаксиального слоя. Рентгеновское излучение (источник УРС-55а, излучение $\text{Cu}_{K\alpha}$, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$, $P = 1-3 \text{ мВт/см}^2$) попадало в кварцевый ростовой реактор через специальное бериллиевое окно и направлялось на подложку GaAs (100).

В качестве объектов исследования выбраны два образца, являющиеся типичными в серии многократно повторенных экспериментов. Первый обра-

зец был выращен методом ГФЭ при температуре $T = 256^\circ\text{C}$, расход газа-носителя $\sim 0.2 \text{ л/мин}$, скорость роста $\sim 1.7 \text{ мкм/ч}$, толщина эпитаксиального слоя $\sim 0.5 \text{ мкм}$. Второй образец был получен при тех же технологических параметрах роста, с той же толщиной эпитаксиального слоя, но методом РГФЭ. В дальнейшем для краткости изложения отображенные образцы будут называть 1 и 2 соответственно.

Данные рентгенодифракционного анализа (рис. 1) свидетельствуют о высоком кристаллографическом совершенстве образца, выращенного методом РГФЭ. На это указывает изменение параметров дифракционного пика отражения от плоскости 400_{β} ZnSe в этом образце по сравнению с соответствующими параметрами этого пика в образце 1: большая интенсивность (соотношение интенсивностей составляет величину 3.97) и меньшая полуширина ($4-6'$ для образца 2 и $6-9'$ для образца 1). На улучшение кристаллического качества образца 2 указывают и результаты анализа спектров экситонной фотолюминесценции (ЭФ), возбужденных He-Cd-лазером ($h\nu = 3.814 \text{ эВ}$). Помимо свободного экситона E_x ($h\nu = 2.8042 \text{ эВ}$), в исследуемых образцах наблюдались следующие линии ЭФ, связанные с мелкими донорами (рис. 2): I_2 ($h\nu = 2.7990 \text{ эВ}$, энергия связи $\Delta E = 5.2 \text{ мэВ}$) — экситон, связанный на мелком доноре, очевидно, Ga; I_3 ($h\nu = 2.7961 \text{ эВ}$, $\Delta E = 8.1 \text{ мэВ}$) — экситон, связанный на ионизированном доноре, — Ga^+ . Предположение о том, что упомянутые линии ЭФ связаны с мелким донором Ga, подтверждают данные обзора [1], а также дополнительно проведенные нами исследования, установившие увеличение интенсивности полос I_2 и I_3 в эпитаксиальных пленках ZnSe, специально легированных Ga в процессе роста с помощью дополнительного источника, расположенного в кварцевом реакторе. В спектрах фотолюминесценции исследуемых образцов

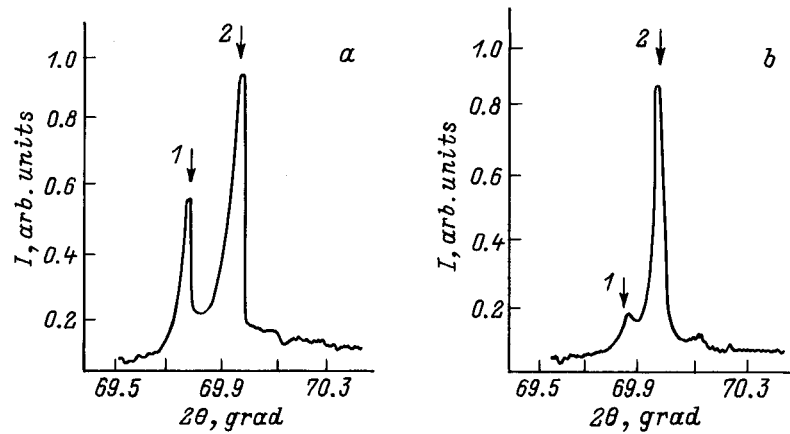


Рис. 1. Дифрактограммы гетероструктур ZnSe/GaAs(100), выращенных методами РФФЭ (а) и ГФЭ (б). 1 — $(400)_\beta$ ZnSe, 2 — $(400)_\beta$ GaAs.

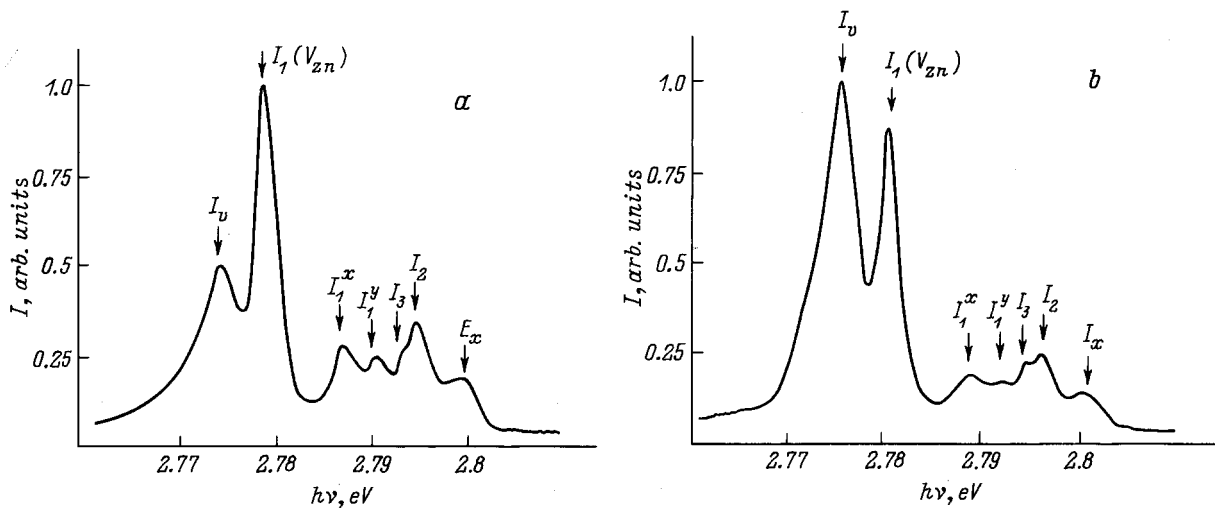


Рис. 2. Спектры ЭФ пленок ZnSe на GaAs(100), выращенных методами РФФЭ (а) и ГФЭ (б). $T = 4.5$ К.

наблюдались также линии ЭФ, связанные с мелкими акцепторами: I_1^y ($h\nu = 2.7935$ эВ; $\Delta E = 10.7$ мэВ) — экситон, связанный на мелком акцепторе, вероятно, Na; I_1^x ($h\nu = 2.7890$ эВ, $\Delta E = 15.2$ мэВ) — экситон, связанный на мелком акцепторе — Li; I_1 ($h\nu = 2.7804$ эВ, $\Delta E = 23.8$ мэВ) — экситон, связанный на мелком акцепторе, обусловленном структурным дефектом, — V_{Zn} . Такие же линии ЭФ регистрировались и в образце 1. При анализе природы полос ЭФ мы опирались на результаты наших предварительных исследований [5], результаты спектрального анализа, а также на данные обзора [1]. Линия I_v ($h\nu = 2.7743$ эВ), по данным работ [11,12], является результатом неэкситонной рекомбинации на локальном дефекте, возможно, на месте Se. Улучшение кристаллического качества образца 2 проявляется в большей интенсивности линии свободных экситонов E_x , более четком проявлении таких полос ЭФ как I_2 , I_3 , I_1^y , I_1^x , а также в уменьшении интегральной

интенсивности полос излучения, связанных со структурными дефектами, т. е. линий I_1 и I_v .

Здесь следует подчеркнуть, 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" (E_{lh}) и "тяжелых" (E_{hh}) дырок. В пленках с $d_0 < 0.15$ мкм преобладает деформация сжатия, обусловленная рассогласованием параметров кристаллических решеток эпитаксиального слоя и подложки. При этом расщепленные E_{lh} и E_{hh} подзоны не пересекаются, подзона E_{hh} находится ближе к зоне проводимости, а ширина запрещенной зоны ZnSe увеличивается. Напряжение сжатия уменьшается в диапазоне толщин пленки $d_0 < d < d_c = 0.88$ мкм за счет появления дислокаций несоответствия. Исследуемые образцы с толщиной эпитаксиального слоя $d = 0.5$ мкм испытывают деформацию сжатия (схе-

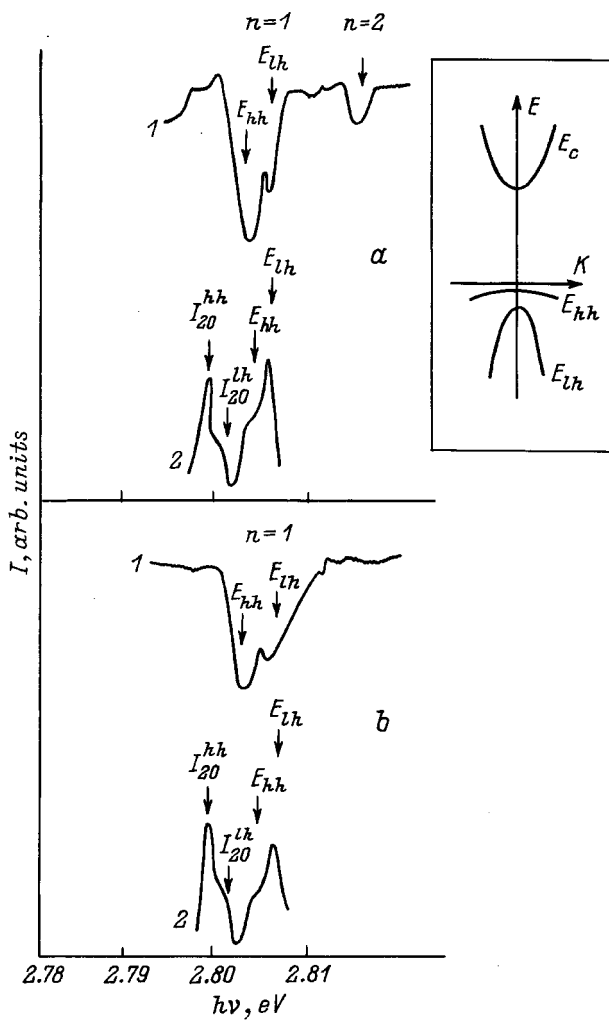


Рис. 3. Спектры ЭО (1) и резонансной ЭФ (2) пленок ZnSe на GaAs(100), выращенных методами РГФЭ (а) и ГФЭ (b). $T = 4.5\text{ K}$. На вставке схематическое представление экситонных зон эпитаксиального слоя ZnSe, испытывающего деформацию сжатия.

матическое представление экситонных зон для этого случая приведено на вставке рис. 3). При $d > d_c$ в пленке преобладает деформация растяжения, обусловленная различием коэффициентов термического расширения для ZnSe и GaAs. В этом случае подзоны E_{ln} и E_{hh} пересекаются, подзона E_{ln} находится ближе к зоне проводимости, а ширина запрещенной зоны ZnSe уменьшается. Влияние деформационных напряжений на положение полос ЭФ в гетероструктурах ZnSe/GaAs (100) с различной толщиной эпитаксиального слоя подробно проанализировано в [5].

Для установления термодинамического равновесия в системе "легкие" — "тяжелые" экситоны актуальными являются процессы рассеяния на несовершенствах кристаллической структуры пленки ZnSe и акустических фононах. Роль первых процессов уменьшается с улучшением качества эпитаксиального слоя, роль

вторых — с приближением возбуждающей частоты к экситонному резонансу [13]. В пленках плохого качества при этом наблюдается лишь излучение тяжелых экситонов. Неравновесное заполнение зоны легких экситонов в тонких эпитаксиальных слоях ZnSe можно наблюдать в условиях резонансного возбуждения ЭФ He–Cd-лазером ($h\nu = 2.807\text{ эВ}$). В этом случае в спектрах ЭФ (рис. 3) отчетливо наблюдается излучение свободных экситонов, связанных с легкими E_{ln} ($h\nu = 2.8048\text{ эВ}$) и тяжелыми E_{hh} ($h\nu = 2.8034\text{ эВ}$) дырками. Расщепление экситонных зон в свою очередь приводит к расщеплению связанного экситона на мелком доноре I_2 на две компоненты, обусловленные легкими и тяжелыми дырками: I_{20}^{ln} ($h\nu = 2.7998\text{ эВ}$, $\Delta E = 5.0\text{ мэВ}$) и I_{20}^{hh} ($h\nu = 2.7988\text{ эВ}$, $\Delta E = 4.6\text{ мэВ}$) соответственно. В представленном спектре ЭФ образца 2 следует отметить большую интенсивность линий свободных экситонов, что, как уже отмечалось, свидетельствует о лучшем кристаллическом качестве эпитаксиального слоя. Об этом свидетельствуют и спектры экситонного отражения (ЭО) исследуемых образцов (рис. 3). Так, в спектре ЭО образца 2 регистрируется экситонное состояние с квантовым числом $n = 2$ ($h\nu = 2.815\text{ эВ}$), а экситонное состояние с квантовым числом $n = 1$ характеризуется более четкими и интенсивными линиями. Энергии свободных экситонов E_{lh} и E_{hh} , определенные по спектрам ЭФ и ЭО, совпадают.

Перечисленные различия в спектрах ЭФ и ЭО образцов 1 и 2 удовлетворительно объясняются следующей моделью роста. Поглощение рентгеновского излучения растущим слоем ZnSe с образованием свободных ($e-h$) пар ослабляет ионную связь, перераспределяет плотность электронных состояний и возбуждает sp^3 -конфигурацию, что порождает метастабильное состояние. При небольших мощностях возбуждения прямая десорбция не наступает, а релаксация из метастабильного состояния осуществляется через рекомбинацию с участием глубоких центров. Высвобождаемая энергия при этом передается приповерхностному слою ZnSe, что приводит к снижению теплоты адсорбции, усилению процесса миграции адсорбированных атомов по поверхности и упорядочению кристаллической структуры растущего слоя. Рентгеновское излучение может вызвать и селективную десорбцию Se с поверхности пленки. Подобное явление наблюдалось при лазер-стимулированной ГФЭ [5]. Это предотвращает возможность "забрызгивания" растущей поверхности пленки молекулами Se_2 , образующимися в результате химических реакций в газовой фазе, и образования V_{Zn} , улучшает кристаллическую структуру слоя и проявляется в подавлении интегральной яркости люминесценции полос I_1 и I_v .

Таким образом, данные рентгенодифракционного анализа, результаты исследования спектров ЭФ и ЭО образцов, выращенных методами ГФЭ и РГФЭ, свидетельствуют о том, что воздействие рентгенов-

ского излучения на поверхность монокристаллической пленки ZnSe во время ее роста на GaAs (100) улучшает кристаллическое качество эпитаксиального слоя. Полученные результаты трактуются на основе качественной модели процессов, происходящих при РГФЭ.

В заключение автор благодарит В.В. Тищенко, Н.В. Бондаря, В.Ф. Каткова и А.Ю. Мекекечко за помощь в работе и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] J. Gutowski, N. Presser, G. Kudlek. Phys. St. Sol. (a), **120**, 11 (1990).
- [2] I. Yao, M. Fujimoto, S. Chang, M. Tanino. J. Cryst. Growth, **111**, 823 (1991).
- [3] M. Umar-Syed, P. Lilley. J. Cryst. Growth, **88**, 415 (1988).
- [4] А.В. Коваленко, А.Ю. Мекекечко, Н.В. Бондарь, В.В. Тищенко, Ю.М. Шкокичхин, С.М. Румянцева, И.С. Малашенко. ФТП, **26**, 1251 (1992).
- [5] А.В. Коваленко, А.Ю. Мекекечко, В.В. Тищенко, Н.В. Бондарь. ФТТ, **36**, 1350 (1994).
- [6] N. Matsumura, T. Fukada, J. Saraie. J. Cryst. Growth, **101**, 61 (1990).
- [7] S. Fujita, A. Tanabe, T. Kinoshita, S. Fujita. J. Cryst. Growth, **101**, 48 (1990).
- [8] T. Matsumoto, S. Yoshida, T. Ishida. Japan. J. Appl. Phys., **25**, L413 (1986).
- [9] Н.В. Бондарь, А.В. Коваленко, В.В. Тищенко, А.Ю. Мекекечко. Неорг. матер., **27**, 2520 (1991).
- [10] А.В. Коваленко, Р. Лиллей. Неорг. матер., **28**, 49 (1992).
- [11] K. Shahzad, D. Olego, D. Cammack. J. Cryst. Growth, **101**, 763 (1990).
- [12] K. Shahzad, D. Olego, D. Cammack. Phys. Rev. B, **39**, 13016 (1989).
- [13] М.С. Бродин, В.В. Тищенко, Н.В. Бондарь, А.В. Коваленко, А.Ю. Мекекечко. УФЖ, **37**, 1803 (1992).

Редактор В.В. Чалдышев

ZnSe on GaAs (100) grown by X-ray-assisted vapour phase epitaxy

A.V. Kovalenko

Dnepropetrovsk State University,
320625 Dnepropetrovsk, the Ukraine

Abstract Reflection and photoluminescence spectra of the ZnSe/GaAs (100) heterostructures by X-ray-assisted vapour phase epitaxy and conventional vapour phase epitaxy have been studied at $T = 4.5$ K. These results and the results of the investigation of X-ray diffraction analysis show that X-ray-assisted vapour phase epitaxy gives good results in extremely pure and high quality ZnSe layers on GaAs (100).