

Экситоны в гетероэпитаксиальных структурах CdSe/CdS

© Д.Л. Федоров, Е.П. Денисов, Л.Н. Тенишев*, М.Б. Чернышов*, П.И. Кузнецов**, Г.Г. Якущева**

Балтийский государственный технический университет,
198005 Санкт-Петербург, Россия

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

**Институт радиоэлектроники Российской академии наук,
141120 Фрязино, Московская обл., Россия

С использованием рентгеновской дифрактометрии и низкотемпературной экситонной спектроскопии исследованы гетероэпитаксиальные слои CdSe/CdS, выращенные в интервале температур 350–485°C методом МOCVD. Установлено, что высокотемпературные образцы демонстрируют экситонные и рентгеновские дифракционные спектры, характерные для гексагональных структур вюртцита (W), в то время как низкотемпературные образцы проявляют особенности, характерные для кубической структуры сфалерита (ZB). Ряд образцов обнаруживает рентгеновские спектры, характерные для структур с дефектами упаковки (SF), представляющими в изучаемых структурах отдельную кристаллическую фазу. Установлен факт пространственного разделения отдельных кристаллических фаз.

Перспективность применения CdSe в оптоэлектронике тесно связана с его способностью к полиморфным преобразованиям типа сфалерит–вюртцит (ZB–W), что вызывает интерес к дополнительным структурным и оптическим исследованиям. В работе представлены результаты изучения профилей дифракционных линий от плоскостей (0001) эпитаксиальных слоев CdSe, выращенных на подложках из монокристаллов CdS той же ориентации при температурах 350–500°C (для CdSe температура фазового перехода сфалерит–вюртцит составляет 400–425°C). Одновременно исследована низкотемпературная фотолюминесценция (ФЛ) и экситонное отражение для указанных структур.

Работа выполнена при использовании оборудования Санкт-Петербургского объединенного исследовательского центра (ЦКП). Рентгеноструктурные исследования проводились на японском дифрактометре Rigaku D/max на $\text{CuK}\beta$ -излучении. Расчетная глубина анализа слоя CdSe порядка 10 μm для нормального падения рентгеновских лучей и пропорциональна $\sin \Theta$ при других углах скольжения Θ . Изученные образцы имели различную, сравнительно малую толщину слоя CdSe (от 1 до 5 μm), и поэтому на дифрактометре одновременно регистрировались также рентгеновские дифракционные линии от подложки CdS. Это позволило, используя рентгеновские дифракционные спектры от CdS как реперные, уточнить угловое положение профилей от слоя CdSe. Часть из них приводится на рисунке 1.

Спектры ФЛ и отражения снимались в криостате в потоке газообразного гелия в температурном диапазоне 5–100 К. В качестве источника возбуждения для ФЛ использовался He–Ne лазер с длиной волны света 632.8 nm. Спектры отражения снимались при углах близких к нормальному. Регистрация спектров производилась с использованием монохроматора ДФС-12 и охлаждаемого фотоумножителя, работающего в режиме счета фотонов.

Экспериментальные результаты

Для всех исследованных образцов регистрировалась дифрактограмма в области углов 2Θ от 0.6° до 160° с целью обнаружения и исследования профилей рентгеновских дифракционных линий всех возможных четырех порядков дифракционных максимумов от плоскостей (0002) гексагональной фазы и, соответственно, (111) кубической.

Анализ профилей дифракционных линий позволяет отметить следующие особенности.

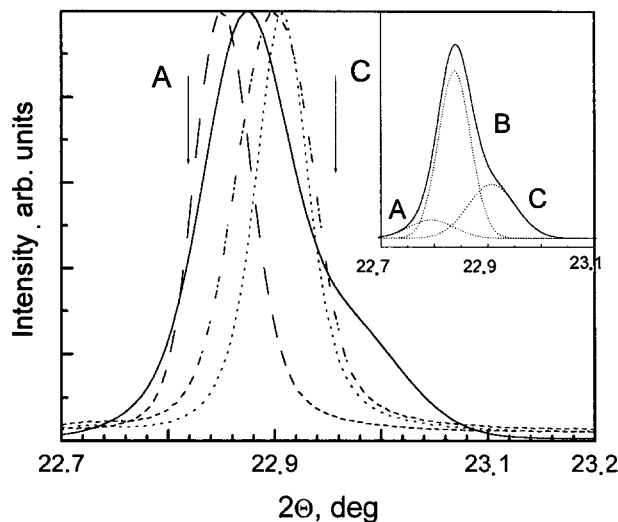


Рис. 1. Профили рефлексов от плоскости (0001) на $\text{CuK}\beta$ -излучении для образцов с разными температурами формирования слоев CdSe (двух низкотемпературных и двух высокотемпературных образцов): 485°C — штрихпунктир, 450°C — пунктир, 375°C — сплошная, 350°C — точками. В правом верхнем углу приводится разложение профиля для участка образца 375°C, содержащего кристаллические блоки трех фаз: чисто гексагональной (W) — A, чисто кубической (ZB) — C, состоящей из тонких прослоек гексагональной и кубической структур и содержащей дефекты упаковки (SF) — B.

1. Большинство профилей создается кристаллитами, состоящими из тонких прослоек гексагональной и кубической структуры. Рентгеновский спектр одного из образцов позволил определить угловое положение профилей чисто кубической и чисто гексагональной фазы. Его разложение на составляющие компоненты приведено на вставке к рис. 1.

2. Профили от различных участков поверхности образцов сравнительно сильно отличаются по ширине, форме и положению, что указывает на отличие этих участков по объемному отношению кубических и гексагональных прослоек и толщине этих прослоек (рис. 2).

3. С учетом образца видно, что для образцов, сформировавшихся при большей температуре, профили лежат в среднем левее, т.е. ближе к положению профиля от чисто гексагональной структуры (стрелка А на рис. 1), что указывает на увеличение у них доли гексагональных прослоек. Это хорошо согласуется с результатами оптических исследований.

4. Обнаружено квадратичное возрастание физического уширения профилей от CdSe, умноженных на $\cos \Theta / \lambda$, в зависимости от параметра $\sin \Theta / \lambda$, в отличие от линейной зависимости тех же параметров для профилей от подложки CdS. Это удалось объяснить линейным убыванием локальной плотности дислокаций в слое CdSe по мере удаления от границы с подложкой. Образование дислокаций объясняется 4% несоответствием межъядерных расстояний в CdSe и CdS.

5. В некоторых образцах наблюдается быстрое уменьшение интенсивности дифракционных линий с увеличением порядка дифракции. Этот эффект аналогичен повышению температуры образца при съемке. Его можно объяснить уменьшением ближнего порядка за счет статистически беспорядочных смещений атомов из равновес-

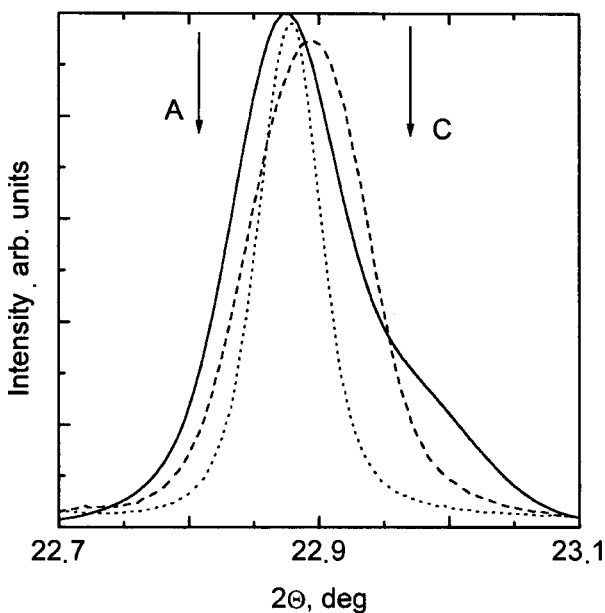


Рис. 2. Профили рефлексов (0001) образца 375°C на $\text{CuK}\beta$ -излучении для трех различных участков поверхности.

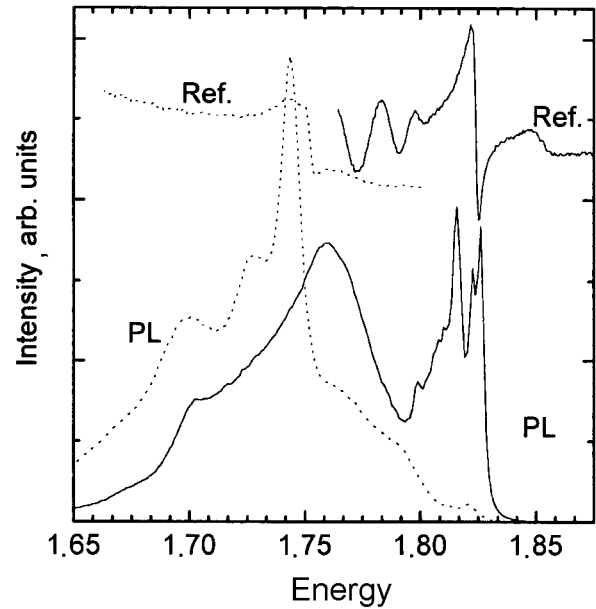


Рис. 3. Спектры экситонного отражения (Ref.) и фотолюминесценции (PL) при $T = 5 \text{ K}$ образцов CdSe/CdS, выращенных при температурах 350 (пунктир) (ZB) и 485°C (сплошная линия) (W).

ного положения в идеальной решетке при наличии большого числа дефектов упаковки, прослоек, дислокаций, но при сохранении дальнего порядка, который задается и стабилизируется подложкой.

Эти же образцы были исследованы методами экситонной спектроскопии. На рис. 3 представлены спектры ФЛ и отражения образцов, выращенных при температурах подложки $T = 350^\circ\text{C}$ и $T = 485^\circ\text{C}$. У образца, выращенного при высокой температуре, в коротковолновой части спектра ФЛ наблюдаются несколько узких линий и узкая линия в спектре отражения, что характерно для экситонного спектра образцов с гексагональной структурой вюрцита [1]. Наиболее коротковолновая линия в спектре люминесценции находится в пределах контура экситонного отражения и может быть отнесена к излучению свободного экситона (FE) $n = 1$ ($\Gamma_9 - \Gamma_7$), 1.826 eV. Узкие линии, находящиеся левее FE, могут быть отнесены к излучению связанных экситонов $I_1 - 1.8160 \text{ meV}$, $I_2 - 1.8225 \text{ meV}$ [1]. Во всех образцах присутствуют также широкие линии, сдвинутые от края экситонной зоны на 70–100 meV, которые скорее всего имеют примесный (дефектный) характер.

В образцах, выращенных при низких температурах, стабилизируется структура сфалерита (ZB–CdSe). В спектре экситонного отражения наблюдается линия, сдвинутая относительно линии $n = 1$ в спектре пленки с гексагональной структурой на 80 meV в длинноволновую сторону. Данная линия может быть отнесена к основному состоянию $n = 1$ ($\Gamma_8 - \Gamma_6$) [2]. В спектре ФЛ видно интенсивную линию свободного экситона и её фонные повторения.

Спектр люминесценции образцов, выращенных при температурах около 375°C состоит из близких по интенсивности линий, относящихся к различным экситонным состояниям.

В некоторых образцах, выращенных при промежуточных температурах, экситонный спектр отражения обнаружить не удастся, в то время как в спектре ФЛ наблюдается широкая линия с максимумом в области 1.77 eV , которая, по-видимому, носит в основном примесный характер.

Таким образом, как показывают результаты рентгеновских и оптических исследований в образцах, выращенных при $T = 350^{\circ}\text{C}$ и 485°C , присутствуют соответственно кубическая и гексагональная фазы. Температура подложки оказывается тем параметром, который определяет преобладающую фазу выращиваемого слоя. Практически все образцы содержат дефекты упаковки, на что указывает наличие рентгеновской дифракционной линии B .

Одновременное наблюдение резонансной люминесценции различных экситонных состояний со сравнимой интенсивностью указывает на пространственное разделение различных кристаллических фаз, с размером зерна, превосходящим длину диффузии экситона, причем перенос энергии между этими фазами отсутствует.

Проведенные рентгеноструктурные исследования позволили сделать вывод о линейном характере убывания локальной плотности дислокаций в слое CdSe при удалении от границы с подложкой.

Список литературы

- [1] E.F. Gross, B.S. Razbirin, V.P. Fedorov, Yu.P. Naumov. Phys. Stat. Sol. **30**, 485 (1968).
- [2] S. Ninomiya, S. Adachi. J. Appl. Phys. **78**, 4681 (1995).