

©1995 г.

СТИМУЛИРОВАННАЯ ЛАЗЕРОМ ГАЗОФАЗНАЯ ЭПИТАКСИЯ ZnSe НА GaAs

А.В.Коваленко, А.Ю.Мекекечко

Днепропетровский государственный университет,

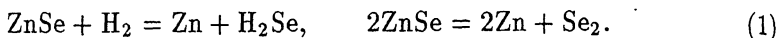
320625, Днепропетровск, Украина

(Получена 25 мая 1994 г. Принята к печати 11 ноября 1994 г.)

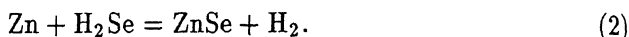
Эпитаксиальные слои ZnSe на GaAs с ориентацией (100) были выращены методом фотостимулированной газофазной эпитаксии с использованием He-Cd-лазера (мощность $P \approx 1 \text{ мВт/см}^2$, $h\nu = 2.807 \text{ эВ}$) из порошковых источников в токе очищенного водорода. Скорость роста слоев при этом уменьшилась. Изучение спектров фотолюминесценции выращенных пленок ZnSe при $T = 4.5 \text{ К}$ выявило увеличение интенсивности излучения свободных экситонов по сравнению с образцами, полученными при аналогичных технологических параметрах роста, но без фотостимулирующей подсветки. Кристаллическое совершенство образцов, полученных методом фотостимулированной газофазной эпитаксии, было также улучшено, что подтверждается рентгенодифракционными исследованиями и анализом морфологии поверхности пленок, проведенным с помощью электронного микроскопа. Обнаруженные эффекты не могут быть объяснены явлением термической десорбции. Мы связываем их с фотоактивационными процессами адсорбции и десорбции, изменением поверхностной подвижности адсорбированных атомов.

Исследование влияния фотостимуляции на процесс эпитаксиального роста полупроводниковых пленок, связанный с изменением оптических характеристик, морфологии поверхности и степени кристаллического совершенства эпитаксиального слоя, весьма актуально в связи с возможностью повышения качества гетероструктур, являющихся элементной базой для различных приборов микроэлектроники. Особое место здесь занимает фотостимулированная газофазная эпитаксия (ФГФЭ). Предварительные исследования показывают, что этим методом можно получать высококачественные гетероструктуры ZnSe/GaAs (100) [1], а также выращивать размерно-ограниченные структуры типа одиночной квантовой ямы ZnS-ZnSe-ZnS/GaAs (100) и сверхрешетки ZnS/ZnSe/GaAs (100) [2]. В данной работе рассмотрены различия физических характеристик гетероструктур ZnSe/GaAs (100), выращенных методами ФГФЭ и обычной газофазной эпитаксии (ГФЭ). Полученные экспериментальные результаты объясняются на основе закономерностей адсорбционных процессов, протекающих при ГФЭ и ФГФЭ.

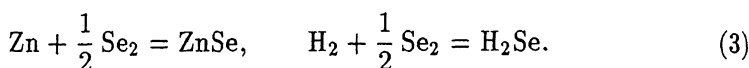
Гетероструктуры ZnSe/GaAs (100) выращивались из порошкового источника фирмы «Merck» в токе очищенного водорода. Технологические параметры синтеза слоев и описания ростовой установки подробно изложены в работах [3,4]. Для фотостимуляции процесса эпитаксии использовались низкие мощности излучения He-Cd-лазера (мощность $P \simeq 1 \text{ мВт/см}^2$, $h\nu = 2.807 \text{ эВ}$), не приводящие к прямой фотодесорбции, следствием которой является ухудшение морфологии поверхности эпитаксиальной пленки. Следует подчеркнуть, что эффекты, наблюдаемые при ФГФЭ, не могут объясняться и явлением термической десорбции, так как увеличение температуры подложки при использовании указанного источника возбуждения не превышает 0.01°C . В сублимационной зоне реактора при этом происходят следующие реакции:



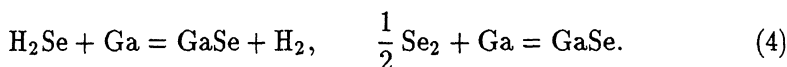
В зоне роста предпочтительной является реакция



Кроме указанных, происходят также реакции с атомами Se, образованными в результате диссоциации молекул Se_2 :



Ни один из химических элементов, находящихся в реакторе, кроме ZnSe, не имеет резонансного поглощения вблизи энергии квантов $h\nu = 2.807 \text{ эВ}$. Химическая адсорбция для связей Zn-Zn, Se-Se маловероятна. Подложка, подвергнутая перед выращиванием химическому травлению, имеет Ga-завершенную поверхность. При этом вероятность химической связи Zn и Ga мала, а для образования соединения GaSe необходимы следующие реакции:



Для протекания этих реакций нужна дополнительная энергия, затрачиваемая на диссоциацию молекул H_2Se и разрыв кристаллических связей в GaAs. Сказанное определяет преимущественную адсорбцию Zn на поверхности GaAs вследствие поверхностных явлений при преобладании ван-дер-ваальсовских сил притяжения. На границе раздела пленка-подложка переход к решетке ZnSe происходит без нарушения сфалеритной структуры с достройкой двух атомов Se с учетом тетраэдрического расположения остальных двух атомов Ga относительно Zn. Присоединение атомов Se с образованием sp^3 -орбиталей посредством реакции (2) идет по этапам: захват атомом Zn молекулы H_2Se с уменьшением потенциальной энергии системы, диссоциация H_2Se , десорбция H_2 , установление прочной валентной связи Zn-Se с большой теплотой химической адсорбции Q .

Рассмотрим изменение адсорбционной способности поверхности ZnSe при ФГФЭ. Резонансное поглощение квантов света растущим слоем приводит к появлению свободных электронно-дырочных пар,

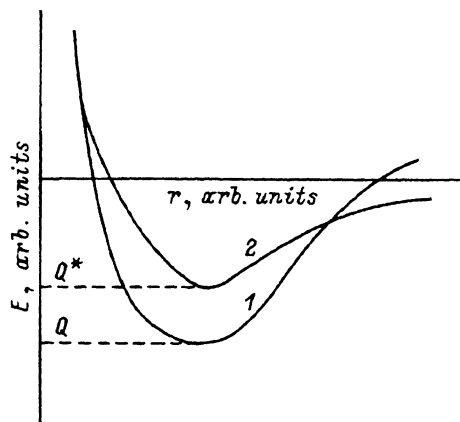


Рис. 1. Потенциальная энергия основного состояния $ZnSe$ при газофазной эпитаксии (1) и фотовозбужденного состояния Zn^e-Se при фотостимулированной газофазной эпитаксии (2).

ослабляет ионную связь в молекуле $ZnSe$, перераспределяет плотность электронных состояний, возмущая sp^3 -конфигурацию. Поверхность $ZnSe$ переходит из основного невозбужденного состояния в фотоиндуцированное возбужденное состояние Zn^e-Se . Полагаем, что для ФГФЭ характерен менее глубокий минимум потенциальной энергии, определяющий величину теплоты адсорбции Q^* , по сравнению с химической адсорбцией в ГФЭ, т.е. $Q^* < Q$ (рис. 1). Здесь и далее физические параметры, относящиеся к ФГФЭ, будут помечены верхним индексом «*». Снижение теплоты адсорбции приводит к сложному характеру процесса ФГФЭ: возникает кинетическая задержка процесса адсорбции, связанная с релаксацией к конечной стадии химической адсорбции.

Фотоиндуцированное возбужденное состояние Zn^e-Se высвобождает избыток энергии по различным каналам [5]. Полагаем, что при выбранных нами технологических параметрах ФГФЭ преимущественный канал диссипации энергии реализуется через поступательное двумерное движение, т.е. миграцию адсорбированных атомов по поверхности. Кроме того, при ФГФЭ незначительно увеличивается интенсивность процесса селективной десорбции атомов Se, ранее обнаруженный в работах [6-8], что может быть связано с различной деформацией sp^3 -связи при присоединении атомов Se или Zn. В случае присоединения атомов Se и перехода электрона вследствие фотовозбуждения к катионной подрешетке ослабляется «заряженная» форма химической адсорбции, так как ранее обобществленный электрон оказывается менее локализован у атома халькогена. Это вызывает перезарядку адсорбированного комплекса до нейтральной формы с понижением энергии активации десорбции E_d^* и увеличением скорости десорбции атомов Se R_d^* , которая согласно [9] может быть оценена в соответствии с выражением

$$R_d^* = \tau^* f(\Theta) \exp(-E_d^*/RT), \quad (5)$$

где τ^* — время адсорбции атомов Se, R — газовая постоянная, T — температура, $f(\Theta)$ — функция, определяемая характером химической адсорбции, Θ — доля поверхности, покрытая адсорбированными атомами (если на поверхности имеется S центров адсорбции, из которых S_1 занято, то $\Theta = S_1/S$). Когда адсорбция не сопровождается

диссоциацией адсорбированной молекулы и все центры на поверхности равноступенны, то $f(\Theta) = \Theta$, при диссоциации адсорбированной молекулы на два атома $f(\Theta) = \Theta^2$. Первый случай имеет место при адсорбции атома Se, второй — при адсорбции молекулы Se_2 . Увеличение скорости десорбции должно привести к уменьшению скорости роста ZnSe на GaAs (100), что мы и наблюдали экспериментально.

Так как энергия активации адсорбции E_a связана с энергией активации десорбции E_d и теплотой химической адсорбции Q уравнением [9]

$$E_d = Q + E_a, \quad (6)$$

при замене E_d на E_d^* и Q на Q^* в уравнении (6) мы получим для ФГФЭ некоторое значение $E_a^* \neq E_a$. Это в свою очередь приведет к изменению скорости адсорбции R_a , которая пропорциональна величине $\exp(-E_a/RT)$. Таким образом при ФГФЭ изменяются все основные параметры, характеризующие процесс эпитаксии: Q , E_d , E_a , R_d , R_a .

При присоединении Zn фотостимуляция оказывает обратное действие: происходит «затягивание» атома Zn в кристаллическую решетку ZnSe . Здесь уместно говорить о новом типе химической адсорбции, обусловленной специфической деформацией sp^3 -связи, приводящей к стабилизации атомов Zn на поверхности роста по сравнению с атомами Se. Это предотвращает возможность «забрызгивания» растущей поверхности ZnSe молекулами Se_2 и совместно с возросшей миграционной способностью адсорбированных атомов повышает кристаллическое совершенство эпитаксиального слоя, выравнивает его стехиометрию, снижает вероятность образования вакансий Zn (V_{Zn}). При ФГФЭ с ослаблением ионной связи миграция и десорбция в основном будут происходить в области дефектных состояний, что будет способствовать установлению двумерного зародышеобразования и обеспечит высокое кристаллическое качество эпитаксиального слоя.

Сказанное подтверждают исследования морфологии поверхности выращенных слоев, проведенные с помощью электронного микроскопа, и данные рентгенодифракционного анализа. Образцы, выращенные методом ФГФЭ, обладали зеркальной поверхностью, а дифракционные

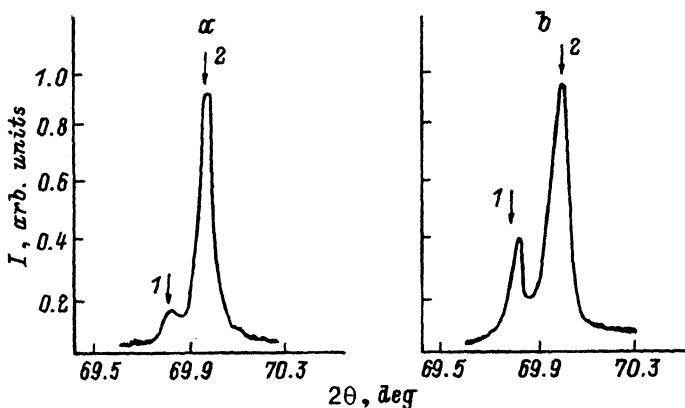


Рис. 2. Дифрактограммы гетероструктур ZnSe/GaAs (100), выращенных методом газофазной эпитаксии (а) и фотостимулированной газофазной эпитаксии (б). Пики отражения K_β -излучения от плоскостей (400): 1 — ZnSe , 2 — GaAs .

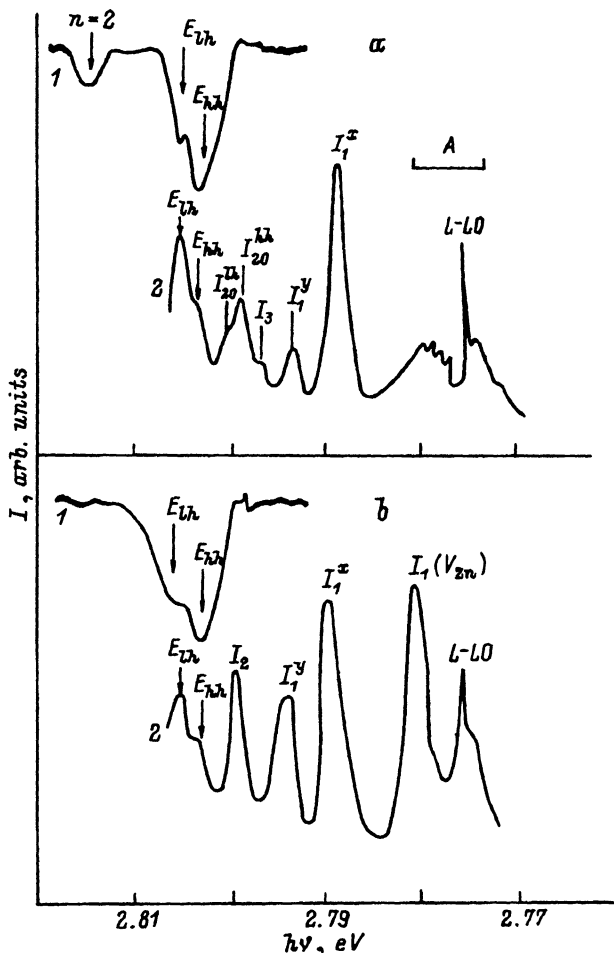


Рис. 3. Спектры экситонного отражения (1) и фотолюминесценции (2) пленок ZnSe на GaAs (100) с толщиной эпитаксиального слоя 0.5 мкм, выращенных методами фотостимулированной газовой эпитаксии (а) и газовой эпитаксии (б); $T = 4.5$ К.

пики отражения K_β -излучения от плоскости (400) ZnSe характеризовались большей интенсивностью и меньшей полушириной ($5' - 6'$ для лучших образцов, см. рис. 2). Исследование электрических характеристик эпитаксиальных слоев ZnSe, выращенных методом ФГФЭ, указало на высокую подвижность основных носителей заряда $110 \div 130 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, характерную для качественных монокристаллов.

Изучение спектров экситонного отражения и фотолюминесценции выращенных слоев (рис. 3) также подтвердило возросшее кристаллическое совершенство эпитаксиальных пленок, выращенных методом ФГФЭ. Это проявилось в отчетливо регистрируемом в спектрах экситонного отражения образцов, выращенных этим методом, экситонном состоянии с квантовым числом $n = 2$ ($h\nu = 2.815$ эВ), в большей интенсивности линий свободных экситонов с легкой E_{Lh} ($h\nu = 2.8049$ эВ) и

тяжелой E_{hh} ($h\nu = 2.8034$ эВ) дыркой в спектрах фотолюминесценции, а также в подавлении линии связанных экситонов I_1 ($h\nu = 2.7802$ эВ), обусловленной вакансиями цинка, что хорошо согласуется с теоретическими закономерностями адсорбционных процессов, происходящих при ФГФЭ. Расщепление свободных экситонов на свободные экситоны с легкой и тяжелой дыркой объясняется наличием в эпитаксиальном слое деформационных напряжений, определяемых в тонких пленках в основном рассогласованием параметров кристаллических решеток пленки и подложки. Линия I_2 ($h\nu = 2.7985$ эВ), обусловленная связанным экситоном на мелком доноре, очевидно Ga, (рис. 3, *b*), в свою очередь из-за деформационных напряжений расщепляется на две компоненты, обусловленные легкой и тяжелой дыркой (рис. 3, *a*), I_{20}^h ($h\nu = 2.7998$ эВ) и I_{20}^{hh} ($h\nu = 2.7988$ эВ) соответственно [1]. Линия I_3 ($h\nu = 2.7968$ эВ) обусловлена связанным экситоном на ионизированном доноре Ga^+ , а линии I_1^y ($h\nu = 2.7938$ эВ) и I_1^x ($h\nu = 2.7893$ эВ) — связанными экситонами на мелких акцепторах Na и Li. Под экстремумом $L-LO$ ($h\nu = 2.7761$ эВ) мы имеем в виду лазерную реплику. Энергии свободных экситонов E_{lh} и E_{hh} в спектрах экситонного отражения и фотолюминесценции совпадают, а проведенный анализ природы экситонных полос фотолюминесценции хорошо согласуется с данными обзора [10].

Высокое кристаллическое совершенство гетероструктур, полученных методом ФГФЭ, подтверждается и наличием в спектрах фотолюминесценции этих образцов группы экстремумов, относящихся к двух-электронным или TE -переходам (пики в области A, обозначенной на рис. 3, *a*). Как известно, такие переходы могут наблюдаться только в высококачественных образцах. Подробно природа и энергетическое положение пиков, относящихся к TE -переходам в гетероструктурах ZnSe/GaAs (100), нами рассмотрены в работе [11].

В заключение авторы благодарят В.В. Тищенко, В.Ф. Каткова и Н.В. Бондаря за помощь в работе и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] А.В. Коваленко, А.Ю. Мекекечко, Н.В. Бондарь, В.В. Тищенко, Ю.М. Шекочихин, С.М. Румянцева, И.С. Малащенко. ФТП, **26**, 1251 (1992).
- [2] М.С. Бродин, Н.В. Бондарь, А.В. Коваленко, А.Ю. Мекекечко, В.В. Тищенко. Квантовая электрон., **20**, 619 (1993).
- [3] Н.В. Бондарь, А.В. Коваленко, В.В. Тищенко, А.Ю. Мекекечко. Неорг. матер., **27**, 2520 (1991).
- [4] А.В. Коваленко, А.Ю. Мекекечко, Р. Лиллей. Неорг. матер., **29**, 183 (1993).
- [5] В.П. Гранкин, Ю.И. Тюрин. В кн.: *Материаловедение галькогенидных полупроводников* (Черновцы, 1991) ч. 2, с. 162.
- [6] N. Matsumura, T. Fukada, K. Senda. J. Cryst. Growth, **111**, 787 (1991).
- [7] M. Ohishi, H. Saito, H. Torihara. J. Cryst. Growth, **111**, 792 (1991).
- [8] N. Matsumura, T. Fukada, J. Saraie. J. Cryst. Growth, **101**, 61 (1990).
- [9] А. Адамсон. *Физическая химия поверхностей* (М., 1979).
- [10] J. Gutowski, N. Presser, G. Kudlek. Phys. St. Sol. (a), **20**, 11 (1990).
- [11] М.С. Бродин, А.В. Коваленко, А.Ю. Мекекечко, В.В. Тищенко, Н.В. Бондарь. Опт. и спектр., **75**, 992 (1993).

ZnSe grown on GaAs (100) substrate by laser-assisted vapour phase epitaxy

A. V. Kovalenko, A. Yu. Mekekechko

Dnepropetrovsk State University, 320625 Dnepropetrovsk, The Ukraine

Reflection and photoluminescence spectra of ZnSe/GaAs heterostructures were studied at 4.5 K. The results of this study as well as those of electron microscopy investigation have shown the laser-assisted vapour phase epitaxy to be effective in growing extremely pure layers of ZnSe on GaAs (100).
