

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ZnSe/GaAs (100), ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ И ГАЗОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ

Коваленко А. В., Мекекечко А. Ю., Бондарь Н. В., Тищенко В. В.,
Щекочихин Ю. М., Румянцева С. М., Малашенко И. С.

Проведен анализ спектров отражения и фотолюминесценции эпитаксиальных слоев ZnSe/GaAs (100), полученных методами молекулярно-лучевой эпитаксии и газофазной эпитаксии. Указан характер расщепления валентной зоны на подзоны тяжелых и легких дырок из-за деформационных эффектов. Обсуждается возможность рекомбинации связанных экситонов на одном нейтральном доноре в зависимости от эффективных масс дырок. Сделан вывод, что полученные слои являются экстремально чистыми, так как в них отсутствует излучение, связанное с донорно-акцепторными парами, самоактивированной люминесценции, и наблюдается интенсивное излучение в экситонной области с проявлением двухэлектронных переходов.

Широкозонный полупроводник ZnSe является подходящим материалом для создания различных оптоэлектронных устройств в видимой области спектра. Получение экстремально чистых слоев соединений $A^{IV}B^{VI}$ с резкими границами позволяет синтезировать сверхрешетки, находящие применение в лазерной технике и в различных фотоэлектрических устройствах. Монокристаллические слои ZnSe получают в основном методами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и газофазной эпитаксии (ГФЭ) и использованием металлоорганических соединений, порошковых или элементарных источников. Наиболее прогрессивная методика МЛЭ позволяет синтезировать высокочистые эпитаксиальные слои с заданными параметрами на большой площади поверхности. Сравнительно дешевая технология ГФЭ, обладающая низкими температурами роста (T_p), является конкурентноспособным методом синтеза эпитаксиальных структур.

Эпитаксия ZnSe проводилась на подложках GaAs (100), которые перед процессом роста подвергались химической полировке, промывке и сушке в токе инертного газа. Выращивание методом МЛЭ осуществлялось на автоматизированной установке [1] с использованием элементарных источников со скоростью $0.2 \div 1$ мкм/ч, $T_p = 370$ °С. Классическая система ГФЭ была модифицирована за счет использования подсветки He—Cd-лазером в процессе синтеза на автоматизированной установке при $T_p = 256$ °С и скорости роста $0.5 \div 1$ мкм/ч. В качестве исследуемых образцов были выбраны следующие слои ZnSe: выращенный методом МЛЭ с толщиной $d > 1$ и выращенный ГФЭ с $d < 1$ мкм. При исследовании спектров отражения в качестве источника светового возбуждения использовалась лампа КГМ-12-40, излучение которой направлялось на эпитаксиальный слой под углом 45° к нормали и фокусировалось на поверхности. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) получены при экситонном возбуждении He—Cd-лазером с $h\nu = 2.80706$ эВ и мощностью менее 100 мВт/см².

Из-за решеточного рассогласования и различия коэффициентов термического расширения ZnSe и GaAs возникает двухмерное напряжение, которое расщепляет четырехкратновырожденный мультиплет $P_{3/2}$ на подзону тяжелых дырок (hh) $m_j = \pm 3/2$ и подзону легких дырок (lh) $m_j = \pm 1/2$. На основании теории дефор-

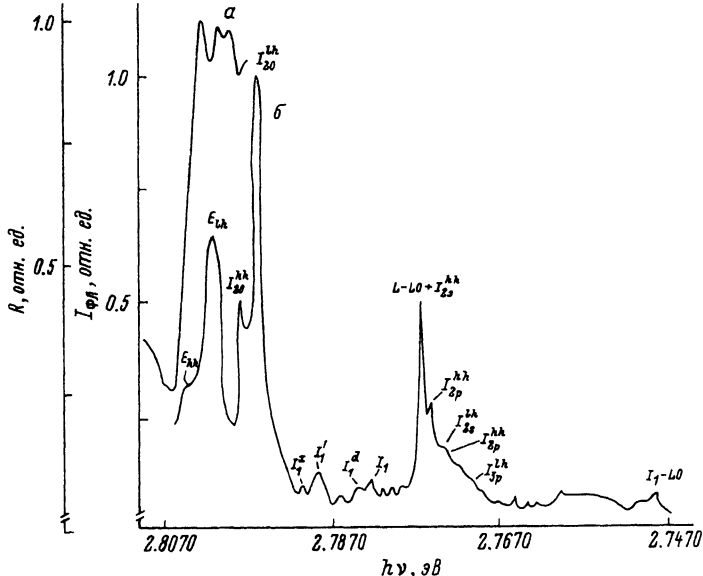


Рис. 1. Спектр отражения R (а) и спектр ФЛ $I_{ФЛ}$ (б) гетероструктуры ZnSe/GaAs, выращенной методом МЛЭ ($T = 4.5$ К).

мационного потенциала выводится линейная функция сдвига валентных зон от тензора деформации [2]. В случае тонких пленок ($d < 1$ мкм), когда параметр решетки ZnSe (a_{ZnSe}) превосходит параметр решетки GaAs (a_{GaAs}), т. е. имеет место деформация сжатия с положительным тензором деформации, валентные зоны испытывают сдвиг в сторону больших энергий. С увеличением толщины слоя ($d > 1$ мкм) при $a_{ZnSe} < a_{GaAs}$ возникает деформация растяжения с изменением знака тензора, находящаяся в большей зависимости от термического рассогласования, чем от решеточного. Ширина запрещенной зоны в этом случае уменьшается. Таким образом, вместо полосы свободного экситона E_x в спектрах ФЛ и отражения на выбранных образцах можно наблюдать «тяжелый» E_{hh} и «легкий» E_{lh} экситоны, положение которых определяется величиной деформации.

Структура спектра отражения образца (рис. 1, а), выращенного методом МЛЭ (в дальнейшем МЛЭ слоя), содержит экситонную «розетку» с минимумами при 2.8030 и 2.7999 эВ, что свидетельствует о наличии расщепления валентной зоны. Зафиксированы еще два резко выраженных экстремума при 2.7964 и 2.7934 эВ, по-видимому, связанных с наличием примеси донорного типа. В спектре отражения тонкого образца (рис. 2, а), выращенного ГФЭ (ГФЭ слоя), экстремум при 2.8050 эВ, вероятнее всего, относится к зоне легких дырок, а глубокий минимум с энергией 2.8035 эВ — к зоне тяжелых дырок. Минимум при 2.7990 эВ указывает на большую концентрацию доноров по сравнению с МЛЭ слоем. Также выделены перегиб кривой отражения при 2.7999 эВ и минимум с энергией 2.7938 эВ. Анализ спектра отражения МЛЭ слоя дает основание определить энергетическое положение тяжелого экситона E_{hh} — 2.8025 эВ. Исследуемые образцы представляют собой структуру Фабри—Перо, что обуславливает узость экситонной розетки в спектрах отражения и свидетельствует о хорошем оптическом качестве поверхности пленок, резкой границе раздела слой—подложка.

Энергетические положения максимумов в спектрах ФЛ находятся в хорошем согласии с данными, полученными из спектров отражения. Оба образца не имели излучений донорно-акцепторных пар и самоактивированной люминесценции, что

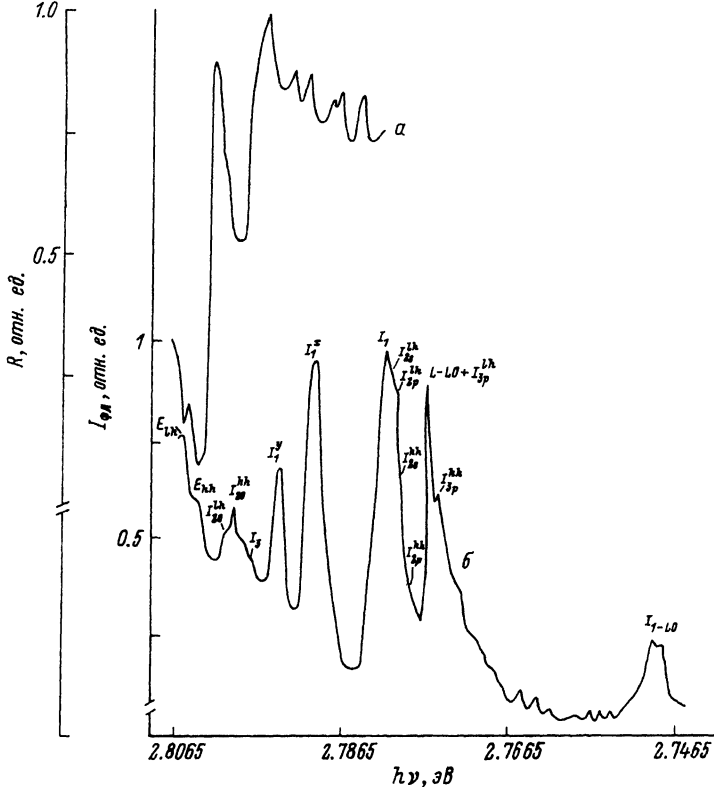


Рис. 2. Спектр отражения R (а) и спектр ФЛ I_{Fl} (б) гетероструктуры $ZnSe/GaAs$, выращенной методом ГФЭ ($T = 4.5$ К).

является качественной оценкой чистоты и совершенства синтезируемых слоев. Высокое качество также подтверждается наличием двухэлектронных (TE) переходов, связанных с центрально-ячеечной поправкой, которые могут наблюдаться только в очень чистых образцах [3]. В спектре ФЛ МЛЭ слоя (рис. 1, б) отчетливо наблюдаются две полосы, относящиеся к свободным экситонам: E_{hh} (2.8025 эВ) и интенсивная полоса E_{1h} (2.7999 эВ) с полушириной ~ 1.6 мэВ. Энергетическое расстояние между положениями экситонов составило 2.6 мэВ, а отношение интенсивностей в полосах $\sim 1/5$. Похожее расщепление для толстых пленок, выращенных при $T_p \approx 350$ °С, наблюдалось в [4] (2.8026, 2.8002 эВ), [5] (2.803, 2.799 эВ), [6] (2.8027, 2.7999 эВ), [7] (2.802, 2.8000 эВ). В области связанных экситонов доминирует полоса с максимумом при 2.7944 эВ и полушириной 1 мэВ, идентифицируемая нами как I_{20}^h , т. е. переход связан с комплексом (D^0, X_{1h}^h), и полоса I_{20}^{hh} , т. е. связанная с комплексом (D^0, X_{hh}^h), при 2.7964 эВ. Учитывая различие эффективных масс дырок, мы полагаем, что здесь имеет место рекомбинация связанных экситонов на одном нейтральном доноре. Индекс «20» указывает на основное невозбужденное состояние комплекса (D^0, X). Иное трактование предложено в [6], где авторы склоняются рассматривать высокоэнергетические полосы I_2 как связанные с возбужденным состоянием комплекса (D^0, X), где донором выступает Ga. Однако, по данным работ [8, 9], для возбужденных состояний I_{2a} и I_{2b} комплекса (D^0, X), когда донором является Ga, энергетические разности составляют $\Delta_a = 0.72$ и $\Delta_b = 2.7$ мэВ, что не соответствует наблюдаемой разности энергии 2 мэВ между I_{20}^{hh} и I_{20}^h .

Отношение интенсивностей в полосах I_{20}^{lh} и I_{20}^{hh} составило 1/3. Полоса I_{20}^{lh} доминирует в спектре ФЛ и над полосой E_{lh} , отношение интенсивностей ≈ 1.78 . Для идентификации доноров были рассмотрены энергии связи экситона $E_B(D^0, X)$. Энергия связи для lh -компоненты составила 5.5 мэВ, что коррелирует со значением энергии локализации Ga в объемном кристалле: 5.19 [8] и 5.52 мэВ [9] относительно $E_V^{\eta=1} = 2.8027$ эВ [8]. Воспользовавшись правилом Хейнса ($E_B = 0.2E_D$) для соединений $A^{II}B^{VI}$ и значением энергии ионизации E_D донора Ga: 27 [3], 27.2 [8], 27.9 мэВ [9], получим для $E_B(D^0, X)$ соответственно 5.4, 5.44 и 5.58 мэВ, что находится в хорошем согласии с полученным значением. Дополнительным подтверждением данной идентификации могут служить TE -переходы. Двухэлектронные сателлитные линии наблюдаются, когда происходит поглощение энергии излучательной рекомбинации связанного экситона внутри комплекса (D^0, X) с последующим возбуждением донора D^0 в состояние $2s, 2p, 3s, 3p$. Тогда энергия между линиями I_{20} и TE дает экспериментальное значение разности энергий между состояниями в $2s$ и $1s$ донора, которое является мерой центральной-ячейной коррекции. Для основных доноров в ZnSe определены соответствующие разницы энергий между основным и возбужденным состояниями [10]. Тогда в рамках трактования lh - и hh -компонент линии I_{20} высокоэнергетическая полоса I_{20}^{hh} должна коррелировать с возбужденным состоянием донора. В наших исследованиях ввиду оптической накачки вблизи резонансного поглощения экситонов наблюдается лазерная реплика $L-LO$ при 2.7761 эВ, которая, возможно, перекрывается с положением линии I_{20}^{hh} первого перехода, связанного с возбужденным состоянием. Значение 20.3 мэВ ($I_{20}^{hh} - I_{20}^{lh}$) удовлетворяет энергии, ожидаемой согласно [10]: $20.0 \div 20.3$ мэВ. Переход при 2.7751 эВ соответствует I_{2p}^{hh} со сдвигом 21.3 мэВ, что немногим более максимального из известных значений — 21.1 мэВ [11]. Перегибы в спектре ФЛ с энергией 2.7741 и 2.7736 эВ обусловлены рекомбинацией I_{2s}^{hh} (20.3 мэВ) и I_{2p}^{hh} (20.8 мэВ). Возбужденное состояние I_{2p}^{hh} зарегистрировано при 2.7702 эВ со сдвигом 24.2 мэВ, что хорошо согласуется с данными [11] ($24.1 \div 24.7$ мэВ). Такой донор, как Al, также вписывается в энергетические расстояния TE -переходов: линия 2.7761 эВ ($2s-1s$) смещена относительно I_{20}^{hh} на 18.9 (ожидалось 18.8 мэВ), а для линии 2.7751 эВ ($2p-1s$) сдвиг соответствует 19.3 (по данным [10] — 19.1 мэВ). Но в этом случае не наблюдаются переходы для I_{20}^{hh} и, кроме того, известно, что для Al $E_B(D^0, X)$ составляет 4.94 [8], 5.16 мэВ [9], т. е. меньше наблюдаемого 5.5 мэВ. Поэтому мы полагаем в исследуемых слоях Ga наиболее вероятным донором, появляющимся в результате катионного замещения. Источником может служить подложка GaAs, из которой Ga диффундирует в слой при больших температурах.

В области экситонов, связанных на акцепторе, можно выделить две слабые дуплетные линии излучения. Отношение интенсивностей этих линий к интенсивности излучения I_{20}^{lh} составляет ~ 0.08 , что указывает на очень малую концентрацию примесей. Переходы при 2.7894 — I_1^x и 2.7873 эВ — I_1^y соответствуют рекомбинации (A^0, X) , где при $E_B(A^0, X) = 10.5$ мэВ возможным акцептором выступает Li [10]. Для полосы I_1^y вероятный акцептор — P. Переходы при 2.7823 и 2.7808 эВ нами идентифицированы как I_1^z (Cu_{Zn}) и I_1 (V_{Zn}) соответственно. Ввиду крайне слабой LO -фононной реплики при 2.7490 эВ существует [12] альтернативное объяснение данных полос: неупругое рассеяние поляритонных мод, связанных с экситоном E_{hh} , через нейтральные доноры, т. е. как $(E_{hh})_{2s, 2p}$. Но, сопоставляя спектр ФЛ МЛЭ слоя со спектром ГФЭ слоя, обсуждаемый далее, мы полагаем, что возбужденные состояния E_{hh} маловероятны. В интервале энергий 2.7711 \div 2.7633 эВ наблюдаются фононные повторения интенсивных линий E_{hh} , E_{lh} , I_{20}^{hh} , I_{20}^{lh} , оценка энергии LO -фонона лежит в пределах 31.1 \div 31.8 эВ.

Спектр ФЛ ГФЭ слоя (рис. 2, б) мы рассматриваем с позиций, представленных выше. Энергетический зазор между экситонными линиями E_{lh} (2.8049 эВ) и E_{hh} (2.8034 эВ) составил 1.5 мэВ. Максимумы при 2.7998 и 2.7988 эВ нами приписаны рекомбинации экситона, связанного на Ga: I_{20}^{hh} [$E_B(D^0, X) = 5.1$ мэВ] и I_{20}^{hh} . Энергетическое расстояние между данными полосами равняется 1 мэВ. Интенсивность свободного экситона превышает интенсивность I_{20}^{hh} в ~ 3.6 раза, но меньше интенсивности I_1 — отношение составляет ~ 0.7 . При энергии 2.7968 эВ можно наблюдать излучение экситона, связанного на ионизованном доноре (D^+ , X) с энергетическим зазором относительно I_{20}^{hh} — 2.0 мэВ, что удовлетворяет значению, полученному в работе [9]. Полоса при 2.7938 эВ с полушириной 1.3 мэВ и $E_B(A^0, X) = 9.6$ мэВ относится к I_1^v (Na), а акцептор Li представлен линией 2.7893 эВ — I_1^v с полушириной 3 мэВ. Доминирующая линия в спектре ФЛ приписана $I_1(V_{Zn})$ с $h\nu = 2.7802$ эВ. Ее относительное уширение (3.5 мэВ), вероятно, вызвано перекрытиями с линиями TE-переходов, связанных с I_{20}^{hh} и I_{2s}^{hh} : 2.7787 эВ — I_{2s}^{hh} (20.1 мэВ), 2.7781 эВ — I_{2p}^{hh} (20.7 мэВ), 2.7797 эВ — I_{2s}^{hh} (20.1 мэВ), 2.7792 эВ — I_{2p}^{hh} (20.6 мэВ), что хорошо согласуется с данными работы [10]. Лазерная реплика L—LO при 2.7753 эВ может перекрываться с I_{3p}^{hh} (24.5 мэВ), а максимум с $h\nu = 2.7743$ эВ соответствует $I_{3p}^{hh} = (24.5$ мэВ). Фоновые реплики линий E_{lh} , E_{hh} , I_{20}^{hh} , I_{20}^{hh} наблюдались в интервале энергий 2.7733÷2.7673 эВ. Интенсивное излучение при 2.7486 эВ приписано I_1 —LO (31.6 мэВ). Таким образом, полоса с энергией $h\nu = 2.7808$ эВ в спектре ФЛ МЛЭ слоя указывает на рекомбинацию $I_1(V_{Zn})$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Румянцева С. М., Шекочихин Ю. М. // Электронная промышленность. 1990. № 2. С. 6—11.
- [2] Yao T., Okada Y., Matsui S., Ishida K., Fujimoto I. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 81. N 1-4. P. 518—523.
- [3] Blanconner P., Hogrel J. F., Jean-Louis A. M., Sermage B. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. N 11. P. 6895—6899.
- [4] Giapis K. P., Jensen K. F. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 101. N 1-4. P. 111—117.
- [5] De Puydt J. M., Cheng H., Potts J. E., Smith T. L., Mohapatra S. K. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 12. P. 4756—4762.
- [6] Kudlek G., Presser N., Gutowski J. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 101. N 1-4. P. 667—672.
- [7] Shahzad K. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 12. P. 8309—8312.
- [8] Dean P. J., Herbert D. C., Werkhoven C. J., Fitzpatrick W. J., Bhargava R. N. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 10. P. 4888—4901.
- [9] Merz J. L., Kikimoto H., Nassau K., Shiever J. W. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 2. P. 545—556.
- [10] Gutowski J., Presser N., Kudlek G. // Phys. St. Sol. (a). 1990. V. 120. N 11. P. 11—59.
- [11] Mar H. A., Park R. M. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. N 3. P. 1229—1232.
- [12] Skromme B. J., Shibli S. M., de Miguel J. L., Tamargo M. C. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. N 10. P. 3999—4005.