

Молекулярное наслаивание 2D-пленок и сверхрешеток на основе A_2B_6

© Д.А. Агеев**, В.Б. Алесковский*, Р.А. Бисенгалиев, В.И. Губайдуллин**, В.Е. Дрозд*,
Б.В. Новиков, А.П. Савченко**

Научно-исследовательский институт физики при Санкт-Петербургском государственном университете,
198904 Петродворец, Россия

*Научно-исследовательский институт химии при Санкт-Петербургском государственном университете,
198904 Петродворец, Россия

**ТОО НПКФ "Свет",
195279 Санкт-Петербург, Россия

Методом молекулярного наслаивания (МН) приготовлены тонкие пленки (ТП) CdS и сверхрешетки (СР) CdS/ZnS, CdS/CdSe. Исследована зависимость экситонной фотолуминесценции (ФЛ) от толщины пленки, а также изучена роль внутренних напряжений. Изучено влияние интенсивности возбуждения на спектры ФЛ СР, проявляющееся в смещении максимума излучения в коротковолновую сторону при ее увеличении.

Метод МН был впервые разработан под руководством Алесковского в середине 60-х годов, и стал известен за рубежом под названием atomic layer epitaxy (ALE) и в настоящее время занимает прочные позиции, как один из технологических путей получения сверхтонких, равномерных пленок полупроводников и диэлектриков [1,2].

При осуществлении реакций МН на поверхности подложки авторы метода исходили из следующих соображений [1]. Если на поверхности подложки имеются хемосорбированные группы атомов, то такое твердое тело можно представить как неизменный остов, с которым связаны функциональные группы известной химической природы. Если эти функциональные группы проявляют химическую активность в отношении каких-либо молекул, то можно осуществить их взаимодействие в определенных условиях и получить новый слой функциональных групп. Состав этого слоя будет отличаться от исходного и будет заранее задан составом исходных функциональных групп и молекулами реагента, с которыми произошло взаимодействие. В общем случае в качестве функциональных групп подложки могут выступать группы атомов, связанные с подложкой как прочными хемосорбционными связями, так и слабыми связями вплоть до физической адсорбции. Если таким образом рассматривать исходное твердое тело, то первой стадией реакций МН должно являться формирование слоя функциональных групп, связанных с подложкой. Если ставить перед собой задачу синтеза определенного твердого тела, а не случайного набора веществ, то необходимо обеспечивать проведение результирующих адсорбционных взаимодействий с предельно возможной необратимостью. В работах [3,4] было показано, что методом МН можно успешно синтезировать тонкие слои соединений II–VI, используя в качестве реагентов металло-органические соединения и соответствующие гидриды.

В настоящей работе синтез проводился на оригинальной автоматизированной установке по заданной программе при температуре подложки 300°C. Длительность цикла МН составляла 1 s, а время подачи реагентов было 0.02 s. В качестве реагентов использовались диметилкад-

мий, диэтилцинк, серо- и селеноводород. Толщина слоев измерялась с помощью эллипсометра, а структура полученных пленок — с помощью дифракции быстрых электронов на отражение. Было установлено, что повышение температуры синтеза приводит к росту совершенства структуры слоев, и показано, что на подложках из слюды при температуре 300°C рост пленки является эпитаксиальным, а рефлексy на электронограммах становятся точечными. На подложках из кремния ориентирующее влияние проявлялось слабо, и тенденция упорядочения кристаллической структуры сохранялась.

С использованием указанного метода, были выращены ТП CdS, а также СР CdS/CdSe и CdS/ZnS. В ТП и СР исследовалась ФЛ, ее спектральные особенности, зависимость от интенсивности возбуждения в интервале

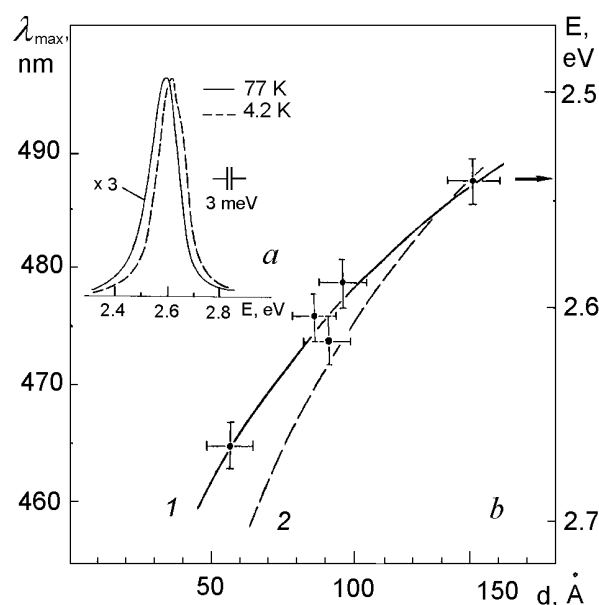


Рис. 1. а) Спектр ФЛ ТП CdS при $T = 77$ и 4.2 К ($d \approx 95$ Å). б) Зависимость энергетического положения максимума ФЛ от толщины пленки CdS, $T = 77$ К. 1 — эксперимент, 2 — теоретическая кривая ($\sim 1/d^2$). Стрелкой на шкале энергий указано положение линии А-экситона в объемном кристалле CdS.

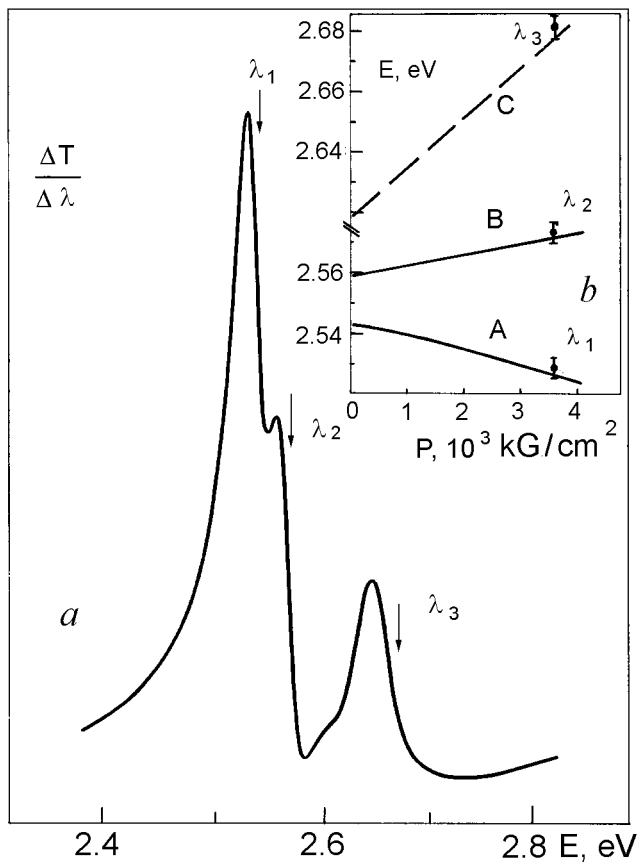


Рис. 2. *a)* Спектр λ -модуляции пленки CdS при $T = 77$ К. *b)* Зависимость энергетического положения экситонных линий от деформации кристалла CdS (указаны экситоны A и B) [6]. Точки — наши данные. Штриховая линия указывает смещение линии C в исследованной нами пленке.

температур $300 \div 4.2$ К. Возбуждение ФЛ осуществлялось азотным лазером ($\lambda = 337$ nm) и ртутной лампой, с использованием выделяющих светофильтров.

Тонкие пленки CdS. ФЛ в ТП наблюдалась при температурах 77 и 4.2 К и представляла собой максимум излучения с полушириной 100–120 meV (рис. 1, *a*). С уменьшением толщины ТП ниже 150 Å максимум смещался в коротковолновую сторону по кривой, близкой к a/d^2 , где a — константа, а d — толщина пленки (рис. 1, *b*) [5]. Мы связываем максимум ФЛ в ТП CdS с излучением экситонов, а его смещение — с уменьшением толщины и проявлением размерного эффекта. Относительно большая полуширина максимумов, вероятно, связана с несовершенством пленок, флуктуациями толщины, а также с напряжениями, вызванными различием температурных коэффициентов расширения подложки и наслаиваемого материала.

Взаимодействие с подложкой может приводить к внутренним напряжениям в пленках. Нами исследован спектр пропускания пленки CdS ($d \approx 1000$ Å), выращенной на кварцевом стекле при температуре 300°C. Регистрация спектра производилась с помощью метода

λ -модуляции (рис. 2, *a*). Как видно, он имеет три особенности ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$), которые, мы полагаем, связаны с возбуждением экситонов, относящихся к трем валентным подзонам A, B и C. В исследованной пленке, энергетическое положение экситонов существенно отличается от их положения в объемных кристаллах. Как было выше указано, это вызвано сильной деформацией, вызванной различием коэффициентов теплового расширения пленки CdS и кварцевой подложки. Сопоставление с данными работы [6] показывает, что внутреннее напряжение в пленках составляет около $3.5 \cdot 10^3$ kg/cm² (рис. 2, *b*).

Сверхрешетки CdS/ZnS. Были приготовлены CP (CdS)₁/(ZnS)₅₂ и (CdS)₇₀/(ZnS)₅₂, отличающиеся шириной квантовой ямы (КЯ). Спектр ФЛ образца с широкой КЯ показывает интенсивный и относительно узкий максимум излучения вблизи края поглощения объемного CdS (около 2.4 eV). Для узкой КЯ максимум смещен на ≈ 0.4 eV в коротковолновую сторону, причем имеется дополнительный, более длинноволновый максимум. Это заметно меньше, чем смещения, полученные для короткопериодических решеток CdS/ZnS, выращенных методом МВЕ на подложках GaAs [7]. Впервые, для данной структуры, нами наблюдалось коротковолновое смещение максимума ФЛ в CP CdS/ZnS при изменении интенсивности возбуждающего света. Мы полагаем, что в напряженных средах CdS/ZnS, вследствие пьезоэффекта, возникает сильное внутреннее электрическое поле, которое приводит к аномальному штарковскому сдвигу экситонных состояний. Это поле может быть уменьшено за счет экранирования, при высокой интенсивности возбуждения, что и вызывает коротковолновый сдвиг [7]. Аналогичное смещение мы наблюдали и в выращенных нами CP CdS/CdSe как и авторы [8].

Список литературы

- [1] В.Б. Алесковский. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Наука, Л. (1976).
- [2] T. Suntola. Atomic layer epitaxy, MSR. North-Holland, Amsterdam (1989). V. 4. N 7.
- [3] В.К. Адамчук, В.Б. Алесковский, В.Е. Дрозд, В.И. Губайдуллин, А.В. Федоров, А.И. Романьчев. ДАН СССР **303**, 6, 1390 (1988).
- [4] В.Б. Алесковский, В.Е. Дрозд, В.И. Губайдуллин, А.И. Романьчев. ДАН СССР **291**, 1, 136 (1986).
- [5] A.D. Yoffe. Adv. Phys. **42**, 173 (1993).
- [6] T. Koda, D.W. Langer. Phys. Rev. Lett. **20**, 50 (1968); Proc. IX Conf. Phys. Semicond., M. (1968). P. 242.
- [7] G. Brunthaler, M. Lang, A. Forstner et al. J. Cryst. Growth **138**, 559 (1994).
- [8] I.V. Bradley, G.P. Cresy, K.P. O'Donnell. J. Cryst. Growth **159**, 551 (1995).