

# Формирование и реконструкция nanoостровков Se на поверхности тонких эпитаксиальных слоев ZnSe, выращенных на подложках GaAs

© В.И. Козловский<sup>\*,+</sup>, В.С. Кривобок<sup>\*,+</sup>, П.И. Кузнецов<sup>\*</sup>, С.Н. Николаев<sup>\*</sup>, Е.Е. Онищенко<sup>\*</sup>, А.А. Пручкина<sup>\*</sup>, А.Г. Тимирязев<sup>\*</sup>, В.П. Мартовицкий<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>+</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, 115409 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, 141120 Фрязино, Московская область, Россия

E-mail: krivobok@lebedev.ru

(Получена 6 октября 2015 г. Принята к печати 16 октября 2015 г.)

Методом парофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложках GaAs выращены напряженные эпитаксиальные слои ZnSe. Обнаружено, что на поверхности таких слоев формируются nanoостровки Se плотностью от  $10^8$  до  $10^9$  см<sup>-2</sup>. Установлено, что после завершения роста происходит увеличение размера островков Se и уменьшение их плотности. Отжиг в атмосфере H<sub>2</sub> при температуре выше 260°C приводит к исчезновению островка Se и уменьшению шероховатости поверхности. Показано, что отжиг не ведет к ухудшению структурного совершенства эпитаксиальных пленок ZnSe, при этом способствуя уменьшению интенсивности примесно-дефектной люминесценции и увеличению интенсивности собственного излучения вблизи дна экситонной зоны.

## 1. Введение

В последние годы активно исследуются полупроводниковые наноструктуры, пригодные для создания источников когерентного излучения нового типа — поляритонных лазеров. В отличие от обычных лазеров, когерентность излучения в поляритонном лазере достигается за счет бозе-эйнштейновской конденсации экситонных поляритонов. Вследствие чрезвычайно малой эффективной массы поляритонов (на 4–5 порядков меньше массы свободного электрона) их бозе-конденсация может происходить при высоких температурах и малой плотности поляритонного газа. Для создания поляритонного лазера можно использовать экситонные поляритоны в микрорезонаторах с активной средой из полупроводниковых квантовых ям и проволок [1], углеродных нанотрубок [2], а также органических материалов [3,4]. К настоящему моменту созданы экспериментальные образцы поляритонных лазеров на основе GaAs [5], CdTe [6], ZnO [7,8] и GaN [9].

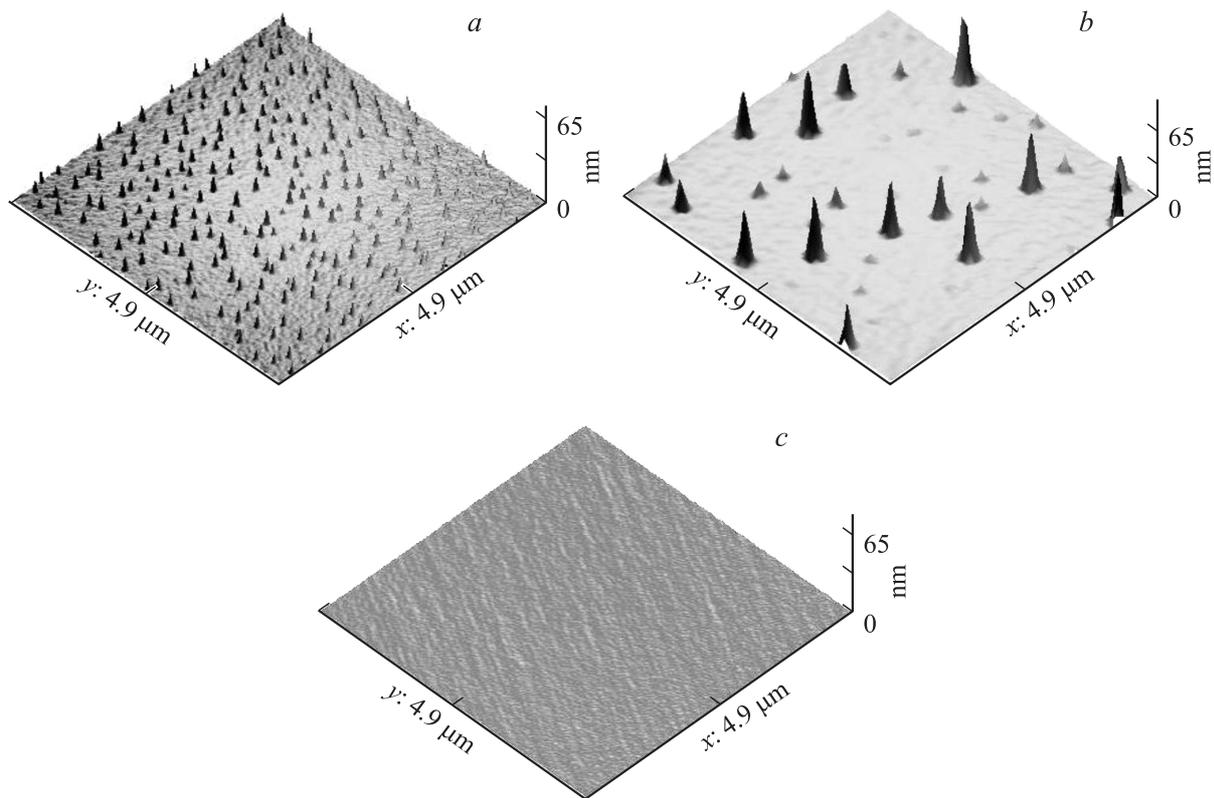
Для создания работающих при комнатной температуре поляритонных лазеров необходимо использовать активные среды с достаточно большой энергией связи экситона. Перспективными в этом отношении являются широкозонные полупроводниковые соединения II–VI, в частности ZnSe [10], с энергией связи экситона 20 мэВ. Для создания поляритонных лазеров необходимы микрорезонаторы с высокой добротностью  $Q \sim 1000$  и более. Подобные резонаторы могут быть получены на основе эпитаксиальных слоев с очень высоким качеством поверхности. Ожидалось, что выращенные в условиях двумерного роста на подложках GaAs эпитаксиальные слои ZnSe с докритической толщиной должны обладать требуемым качеством поверхности. Однако бы-

ло установлено, что на поверхности эпитаксиальных слоев ZnSe формируются холмики, плотность которых превышает  $10^8$  см<sup>-2</sup> [11–14]. Анализ временной динамики рельефа этих образцов показал перераспределение материала холмиков при комнатной температуре, аналогичное созреванию Освальда [11]. В работе [12] формирование холмиков было связано с формированием капель Ga на поверхности подложки после деоксидации. Предполагалось, что формирование холмиков происходит в областях обогащенных галлием по механизму пар–жидкость–кристалл. Авторы работы [13] высказали предположение, что холмики состоят из SeO<sub>2</sub>. Исследование состава больших холмиков с использованием дисперсионного рентгеноструктурного анализа показало, что с большой степенью вероятности они состоят из чистого Se [11].

Независимо от состава, обнаруженные на поверхности ZnSe холмики создают принципиальные ограничения на добротность микрорезонаторов, так как приводят к сильному рассеянию излучения. Поэтому для развития технологии создания высокодобротных микрорезонаторов на основе пленок ZnSe необходим метод удаления холмиков с поверхности и(или) их подавление непосредственно в процессе роста. Разработка такого метода применительно к поверхности тонких (70–210 нм) эпитаксиальных пленок ZnSe/GaAs является основной целью настоящей работы.

## 2. Методы роста и характеристики структур

Тонкие эпитаксиальные слои ZnSe были выращены на подложках GaAs, отклоненных на 10° от плоско-



**Рис. 1.** Полученные с помощью АСМ изображения поверхности эпитаксиальных слоев ZnSe толщиной 140 нм через 2 (a) и 53 (b) дня после роста, а также после отжига в атмосфере водорода при температуре 263°С в течение 3 ч (c).

сти (001) к плоскости (111)А, методом парофазной эпитаксии из металлоорганических соединений при температурах 455–485°С и соотношениях интенсивности потоков VI/II от 1.5 до 6. Для роста использовался горизонтальный кварцевый реактор, оснащенный *in situ* рефлектометрическим контролем, который позволял контролировать толщину слоев и качество поверхности. Рост проводился в атмосфере H<sub>2</sub> при атмосферном давлении, в качестве прекурсоров были использованы ZnEt<sub>2</sub> и Et<sub>2</sub>Se. Типичные толщины эпитаксиальных слоев ZnSe составляли примерно 70, 140 и 210 нм. Для улучшения качества поверхности эпитаксиальных слоев некоторые выращенные пленки отжигались в атмосфере водорода при температурах 260–320°С в течение 1–2 ч. Отожженные и не отожженные структуры были исследованы с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), фотолюминесценции (ФЛ), отражения света и рентгеновской дифрактометрии. АСМ измерения проводились с использованием микроскопа SmartSPM, AIST-NT. Структурное совершенство выращенных эпитаксиальных слоев контролировалось с помощью рентгеновского дифрактометра Panalytical X'Pert Pro MRD Extended [15]. Измерения ФЛ и отражения выполнялись в температурном диапазоне 5–300 К с использованием решеточного спектрографа (Princeton Instruments Spec 10), оснащенного многоканальным ПЗС приемником. Спектральное разрешение в подавляющем большинстве эксперимен-

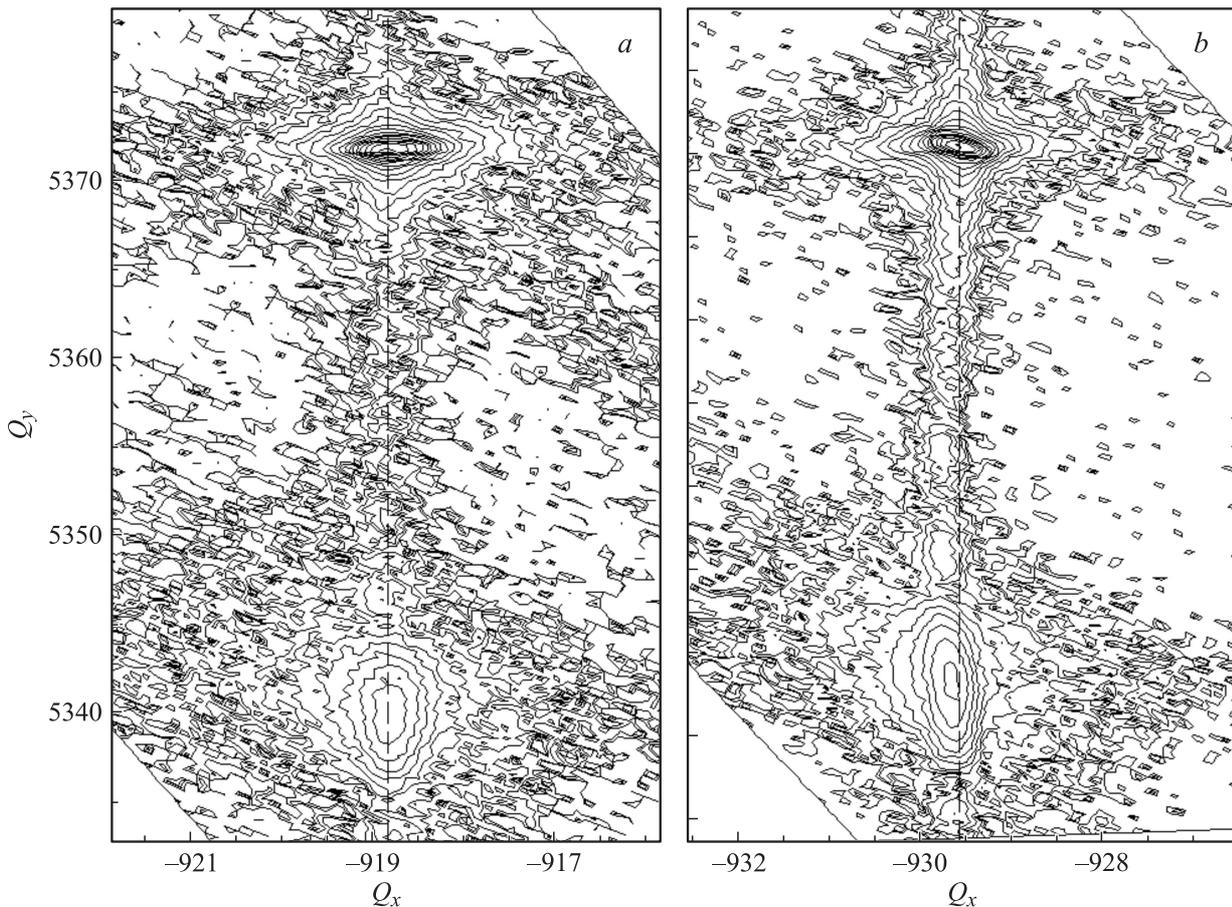
тов было не хуже 0.1 мЭВ. Источником оптического возбуждения был полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 405 нм, типичный уровень плотности мощности возбуждения составлял 0.2–2 Вт/см<sup>2</sup>.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Характеризация эпитаксиальных пленок ZnSe с помощью АСМ

Исследования с помощью АСМ показали, что на поверхности всех выращенных образцов присутствуют наноразмерные холмики. Плотность холмиков варьировалась от  $0.8 \cdot 10^8$  до  $1 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup> в зависимости от условий роста и толщины слоя. Высота холмиков в первый день после роста составляла 10–15 нм. Через 50 дней после роста высота некоторых холмиков увеличивалась до 50 нм, при этом плотность холмиков, по сравнению с первоначальной, снижалась на порядок величины. Изменение плотности и высоты холмиков продемонстрировано на рис. 1, a и b.

Исходя из того, что в работе [11] были приведены аргументы в пользу того, что холмики на поверхности эпитаксиальных слоев ZnSe формируются из Se, был проведен отжиг некоторых образцов в атмосфере H<sub>2</sub> при температурах, превышающих температуру плавления Se. Проведенные после отжига исследования методом АСМ



**Рис. 2.** Двумерная картина рентгеновской дифракции для исходного (а) и отожженного (б) образцов вблизи узла (004) обратной решетки.

показали, что Se холмики исчезли (рис. 1, с), а шероховатость поверхности уменьшилась до 0.48 нм.

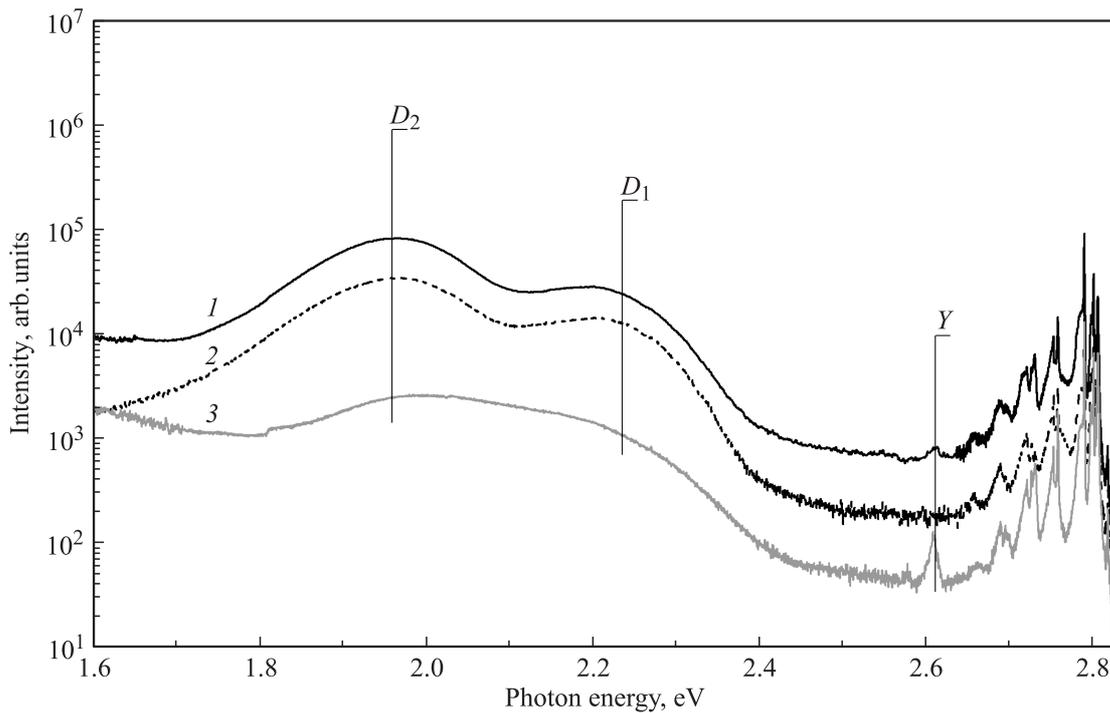
### 3.2. Рентгеноструктурная характеристика эпитаксиальных пленок ZnSe

Поскольку эпитаксиальные слои, выращенные на разориентированных подложках (001)GaAs, испытывают моноклинную упругую деформацию [16], использовались два асимметричных рефлекса (444) и ( $\bar{4}\bar{4}\bar{4}$ ) и рефлекс (400) для вычисления структурных параметров слоев ZnSe. С помощью подобной процедуры было установлено, что пластическая релаксация отсутствует как в исходных, так и в отожженных образцах с толщинами слоев до 220 нм. Решеточный параметр  $a_{\perp}$  слоев ZnSe равен 5.6869 Å. Однако вблизи узла (004) обратной решетки после процедуры отжига наблюдается небольшой сдвиг двумерной дифракционной картины соответствующей слою ZnSe (вдоль горизонтальной оси), см. рис. 2. Это означает, что в процессе отжига происходит незначительная пластическая релаксация. В то же время отжиг приводит к улучшению видимости сателлитных пиков и уменьшению диффузного рассеяния, что можно интерпретировать как исчезновение Se-преципитатов.

### 3.3. Оптическая характеристика эпитаксиальных пленок ZnSe

Рассмотрим типичные спектры низкотемпературной ФЛ эпитаксиальных слоев ZnSe и их модификацию в результате отжига. Обзорный спектр низкотемпературной ФЛ исходной пленки ZnSe толщиной 140 нм приведен на рис. 3. На этом же рисунке представлены спектры ФЛ данной пленки после отжига в атмосфере водорода в течение 90 мин при температуре 260°C, а также после дополнительного отжига в атмосфере водорода в течение 60 мин при температуре 330°C.

В коротковолновой части спектра ФЛ исходного образца наблюдается излучение свободных и связанных на нейтральных примесях экситонов (несколько подробнее экситонная люминесценция будет обсуждаться далее), в то время как в длинноволновой области доминируют две глубокие бесструктурные полосы  $D_1$  и  $D_2$ . Широкие полосы ФЛ в диапазоне 1.7–2.3 эВ типичны для объемных образцов и эпитаксиальных пленок ZnSe. Эти полосы обычно приписываются примесно-дефектному излучению — люминесценции донорно-акцепторных пар с участием глубокого акцептора (вакансии на подрешетке Zn, комплексного дефекта с участием вакансии на под-



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции образца пленки ZnSe до отжига (1), после первого отжига (2) и после второго отжига (3) при 5 К.

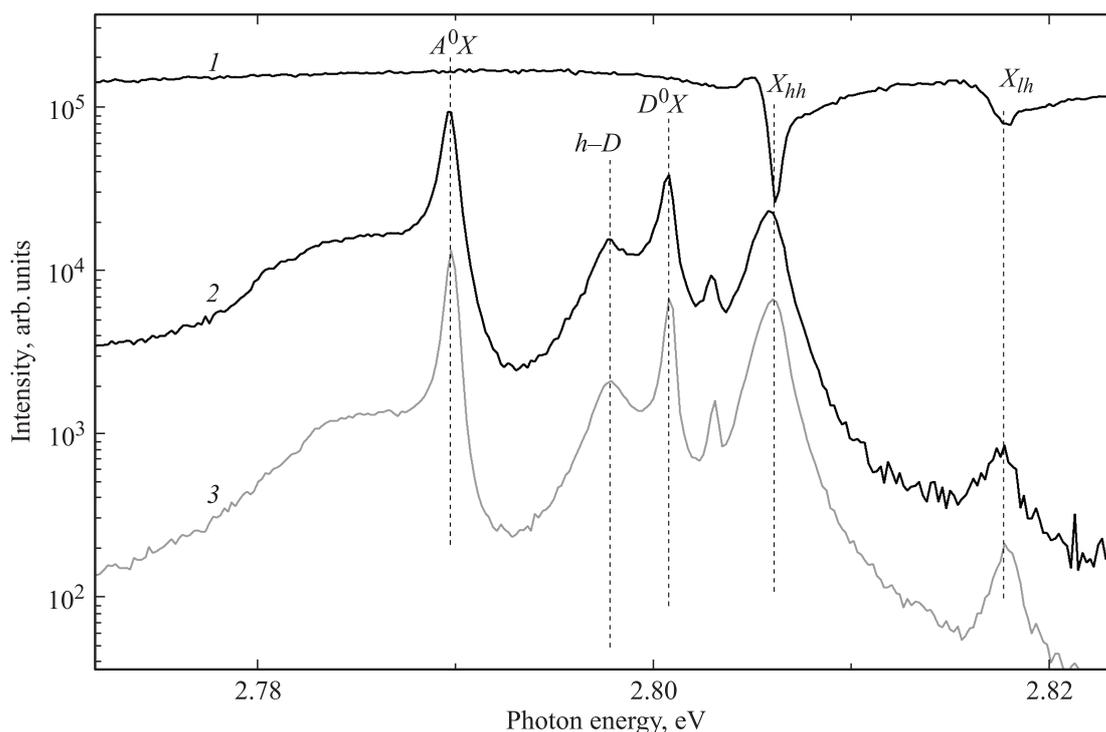
решетке Zn или ряда примесей) и мелкого донора [17]. Для полосы  $D_2$  положение максимума ФЛ (1.96 эВ) с хорошей точностью совпадает с излучением известной „красной“ полосы, которая связывается с медью, однако наличие заметных концентраций меди в кристалле, как правило, приводит к появлению двух полос излучения [18,19] — „красной“ и „зеленой“ (с максимумом 2.34 эВ), последняя в исследованных структурах не наблюдается. Положение максимума полосы  $D_1$  (2.22 эВ), с учетом ее значительной полуширины, близко к положению максимума полосы, наблюдающейся в спектрах низкотемпературной ФЛ объемного ZnSe и релаксированных эпитаксиальных пленок ZnSe, легированных Ga (2.27 эВ). Также при легировании ZnSe примесью Ga наблюдается полоса излучения с максимумом в районе 2 эВ. Предполагается, что эти полосы ФЛ связаны с комплексными дефектами типа  $Ga_{Zn} - V_{Zn}$  [20].

Известно, что при нагреве гетероструктур ZnSe/GaAs до температур выше 400°C вблизи гетероинтерфейса происходит взаимодиффузия Ga и Zn. Также Ga, высвободившийся в результате распада  $Ga_2Se$  (возникает в результате взаимодействия селена с открытой поверхностью подложки), может постепенно встраиваться в решетку за счет сегрегационных эффектов. В результате двух данных эффектов в спектрах излучения ZnSe появляются глубокие полосы ФЛ, вызванные формированием комплексных дефектов с участием Ga [21]. Поскольку рост исследуемых тонких эпитаксиальных пленок ZnSe происходил при температурах, превышающих 450°C, можно ожидать формирования в этих пленках ком-

плексных дефектов типа  $Ga_{Zn} - V_{Zn}$  и появления обусловленных ими глубоких полос примесно-дефектного излучения.

Последовательный отжиг при 260 и 300°C приводит к существенному снижению уровня примесно-дефектного излучения. В длинноволновой области спектра наблюдается падение интенсивности полос  $D_1$  и  $D_2$  на 1.5–2 порядка (рис. 3). В краевой области происходит перераспределение интенсивности излучения от локализованных состояний к свободным, при этом каждый отжиг сопровождается незначительным снижением абсолютной интенсивности излучения свободных экситонов. Отметим, что после второго отжига в спектре эпитаксиальных слоев отчетливо регистрируется линия (Y, 2.61 эВ), связанная с протяженными дефектами [22]. Это согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, показывающими, что длительный отжиг приводит к появлению признаков пластической релаксации. Однако анализ экситонного излучения в краевой области подтверждает, что и после отжигов эпитаксиальные пленки остаются нерелаксированными.

На рис. 4 приведены спектры экситонной ФЛ обсуждаемого образца до и после отжига, а также спектр отражения. В приведенных спектрах наблюдается характерное для напряженных пленок расщепление дырочных состояний: две высокоэнергетические линии (2.8059 и 2.8176 эВ) представляют собой ФЛ свободных экситонов с участием тяжелой ( $X_{hh}$ ) и легкой ( $X_{lh}$ ) дырок соответственно. Отождествление данных линий как излучения тяжелых и легких экситонов подтверждается



**Рис. 4.** Спектры отражения (1) и экситонной люминесценции исходного образца (2) и образца после отжига (3) при 5 К.  $A^0X$  и  $D^0X$  — излучение экситонов, локализованных на нейтральных акцепторах и донорах соответственно.

присутствием острых резонансов в спектрах отражения, совпадающих по положению с линиями люминесценции, и отношением интенсивности этих резонансов (см. кривую 1 на рис. 4). Положения линий  $X_{hh}$ ,  $X_{lh}$  и разница в энергии между ними типичны для случая псевдоморфного роста ZnSe на GaAs [23,24]. Наблюдаемая ширина экситонных резонансов (1.5–2 мэВ) достаточна для достижения режима сильной связи экситонов и фотонов в микрорезонаторах на основе эпитаксиальных пленок ZnSe, что может представлять интерес для создания поляритонных лазеров на базе подобных структур.

#### 4. Заключение

Обнаружено, что формирующиеся на поверхности эпитаксиальных пленок ZnSe холмики Se с плотностью порядка  $10^8 \text{ см}^{-2}$  могут быть удалены путем отжига в атмосфере водорода при температурах более  $260^\circ\text{C}$ . Шероховатость поверхности эпитаксиальных слоев после отжига существенно уменьшается и не превышает 0.5 нм. Отжиг в атмосфере водорода приводит к резкому падению интенсивности примесно-дефектного излучения по отношению к краевой люминесценции, а также сужению линий излучения свободных экситонов и возрастанию их интенсивности по сравнению с линиями излучения связанных экситонов. Таким образом, все полученные данные свидетельствуют о том, что отжиг в атмосфере водорода приводит к значительному улучшению структурных свойств эпитаксиальных слоев.

При этом ухудшения люминесцентных свойств эпитаксиальных пленок ZnSe не наблюдается. Достигнутая ширина экситонных резонансов достаточна для достижения режима сильной связи экситонов и фотонов в микрорезонаторах на основе эпитаксиальных пленок ZnSe.

Секция 1 „Характеризация эпитаксиальных пленок ZnSe с помощью АСМ“ раздела „Результаты и обсуждение“ выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 14-22-00273). Остальная часть работы выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 15-32-21036, 14-02-01074) и гранта Президента РФ (МК-5417.2015.2).

#### Список литературы

- [1] D. Xu, W. Xie, W. Liu, J. Wang, L. Zhang, Y. Wang, S. Zhang, L. Sun, X. Shen, L. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 082 101 (2014).
- [2] O. Kyriienko, T.C.H. Liew, I.A. Shelykh. *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 076 402 (2014).
- [3] C. Khripkov, C. Piermarocchi, A. Vardi. *Phys. Rev. B*, **88**, 235 305 (2013).
- [4] M.M. Glazov, M.A. Semina, E.Y. Sherman, A.V. Kavokin. *Phys. Rev. B*, **88**, 041 309 (2013).
- [5] R. Balili, V. Hartwell, D. Snoke, L. Pfeiffer, K. West. *Science*, **316**, 1007 (2007).
- [6] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J.M.J. Keeling, F.M. Marchetti, M.H. Szymanska, R. André, J.L. Staehli, V. Savona, P.B. Littlewood, B. Deveaud, L. Dang. *Nature*, **443**, 409 (2006).

- [7] J. Restrepo, C. Ciuti, I. Favero. Phys. Rev. Lett., **112**, 013 601 (2014).
- [8] F. Li, L. Orosz, O. Kamoun, S. Bouchoule, C. Brimont, P. Disseix, T. Guillet, X. Lafosse, M. Leroux, J. Leymarie, G. Malpuech, M. Mexis, M. Mihailovic, G. Patriarche, F. Réveret, D. Solnyshkov, J. Zuniga-Perez. Appl. Phys. Lett., **102**, 191 118 (2013).
- [9] K.S. Daskalakis, P.S. Eldridge, G. Christmann, E. Trichas, R. Murray, E. Iliopoulos, E. Monroy, N.T. Pelekanos, J.J. Baumberg, P.G. Savvidis. Appl. Phys. Lett., **102**, 101 113 (2013).
- [10] K. Sebald, M. Seyfried, S. Klemmt, S. Bley, A. Rosenauer, D. Hommel, C. Kruse. Appl. Phys. Lett., **100**, 161 104 (2012).
- [11] X.B. Zhang, S.K. Hark. Appl. Phys. Lett., **74** (25), 3857 (1999).
- [12] M. Lopez-Lopez, A. Guillen-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, I. Hernández-Calderón. J. Cryst. Growth, **193**, 528 (1998).
- [13] J.B. Smathers, E. Kneeder. Appl. Phys. Lett., **72** 1238, (1998).
- [14] X.B. Zhang, K.L. Ha, S.K. Hark. J. Cryst. Growth, **223**, 528 (2001).
- [15] В.С. Багаев, В.С. Кривобок, В.П. Мартовицкий, А.В. Новиков. ЖЭТФ, **136**, 1154 (2009).
- [16] В.П. Мартовицкий, В.И. Козловский, П.И. Кузнецов, Д.А. Санников. ЖЭТФ, **132**, 1379 (2007).
- [17] J.W. Allen, Semicond. Sci. Technol., **10**, 1049 (1995).
- [18] G.B. Stringfellow, R.H. Bube. J. Appl. Phys., **39**, 3657 (1968).
- [19] E.D. Wheeler, J.L. Boone, J.W. Farmer, H.R. Chandrasekhar. J. Appl. Phys., **81**, 524 (1997).
- [20] B.J. Skromme, S.M. Shibli, J.L. de Miguel, M.C. Tamargo. J. Appl. Phys., **69**, 3999 (1989).
- [21] A. D. Raisanen, L.J. Brillson, L. Vanzetti, A. Bonanni, A. Franciosi. Appl. Phys. Lett., **66**, 3301 (1995).
- [22] K. Shahzad, J. Petruzzello, D.J. Olego, D.A. Cammack, J.M.Gaines. Appl. Phys. Lett., **57**, 2452 (1990).
- [23] W.C. Chou, A. Twardowski, K. Chern-Yu, F.R. Chen, C.R. Hua, B.T. Jonker, W.Y. Yu, S.T. Lee, A. Petrou, J. Warnock. J. Appl. Phys., **75**, 2936 (1994).
- [24] R.J. Thomas, Benjamin Rockwell, H.R. Chandrasekhar, Meera Chandrasekhar, A.K. Ramdas, M. Kobayashi, R.L. Gunshor. J. Appl. Phys., **78**, 6569 (1995).

Редактор А.Н. Смирнов

## Formation and reconstruction of selenium nanohillocks on the surface of thin ZnSe layers grown on GaAs substrates

V.I. Kozlovskiy<sup>\*+</sup>, V.S. Krivobok<sup>\*+</sup>, P.I. Kuznetsov<sup>•</sup>, S.N. Nikolaev<sup>\*</sup>, E.E. Onistchenko<sup>\*</sup>, A.A. Pruchkina<sup>\*</sup>, A.G. Temiryazev<sup>•</sup>

<sup>\*</sup> Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

<sup>+</sup> National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 115409 Moscow, Russia

<sup>•</sup> Institute of Radio-engineering and Electronics of the Russian Academy of Science, 141120 Fryazino, Russia

**Abstract** Strained ZnSe epilayers were grown by metal-organic vapour phase epitaxy on GaAs substrates. Nanoscale selenium hillocks with a density falling in the region of  $10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-2}$  were detected on the epilayers surface. It is shown that after growing, hillock density gradually decreases while their size increases. It is established that the hillocks can be completely removed by annealing in a  $\text{H}_2$  atmosphere at temperatures higher than  $260^\circ\text{C}$ . At the same time the annealing in a  $\text{H}_2$  atmosphere does not worsen the crystalline quality of the epitaxial films. Moreover, it results in essential decreasing of the defect-related photoluminescence bands and favors the enhancement of intrinsic luminescence near the excitonic band bottom.