

УДК 535.37

ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ CdS, ZnCdS И CdSSe, ВЫРАЩЕННЫЕ ПАРОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИЕЙ ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОДЛОЖКАХ CdS И ZnCdS

В. И. Козловский, Я. К. Скасырский, П. И. Кузнецов¹, В. А. Житов¹, Г. Г. Якушева¹

Методом парофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложках CdS и ZnCdS с ориентацией (0001) и (11-20) выращены зеркальные гексагональные пленки CdS, CdSSe и ZnCdS. Исследованы их спектры низкотемпературной катодолюминесценции и морфология поверхности пленок в зависимости от ростовых условий. Найдены условия роста для получения пленок CdS микронной толщины с высокой эффективностью катодолюминесценции при комнатной температуре.

Гексагональные квантово-размерные структуры соединений A_2B_6 менее склонны к образованию дефектов темных пятен при высоких уровнях накачки, чем кубические, и, следовательно, могут быть использованы для решения проблемы срока службы лазеров на основе этих соединений [1]. Первые работы по эпитаксиальному выращиванию гексагональных пленок соединений A_2B_6 проводились с использованием кубических подложек A_3B_5 с ориентацией (111) [2 – 8]. Однако использование для этой цели гексагональных подложек из соединений A_2B_6 предпочтительнее, поскольку возможно лучшее согласование параметров решеток, они могут быть прозрачны для излучения эпитаксиальной структуры, а также отсутствует проблема дефектов, обычно генерируемых на гетероэпителиальной границе. В качестве гексагональных подложек было предложено использовать

¹Институт радиотехники и электроники РАН.

$ZnMgSe$ [9] и $ZnMgSSe$ [10, 11], однако эти соединения имеют стабильную гексагональную фазу лишь в узком диапазоне концентраций S и Mg . Кроме того, возникает проблема подготовки этих подложек для эпитаксии из-за быстрого окисления их поверхности. Другая возможность связана с использованием гексагональных подложек CdS , $ZnCdS$ и $CdSSe$, поверхность которых меньше подвержена окислению, и они имеют стабильную гексагональную фазу практически во всем диапазоне составов.

Т а б л и ц а 1
Условия роста исследуемых пленок CdS

№ опыта	Подложка	Температура роста, °C (циклограмма, с)	Соотношение потоков II/VI (поток Et_2S , 10^{-5} моль/мин.)	Толщина пленки, мкм	Качество поверхности
8	CdS(0001)B	415	1:3(2,0)		Зеркальная
9	CdS(0001)B	415	1:3(2,2)		Зеркальная
11	CdS(0001)B	415	1:3(2,2)		Зеркальная
14	CdS(0001)B	423	1:1.75(1,1)	0.415	Зеркальная
15	CdS(0001)B	423	1:7(2,4)		Зеркальная
16	CdS(0001)B	445	1:3(2,2)	0.63	Матовая
17	CdS(0001)B	431	1:3(2,2)	0.68	Матовая участками
18	CdS(0001)B	423/445/423 (180/1020/180)	1:3(2,2)		Зеркальная
19	CdS(0001)B	425/457/425 (142/1020/140)	1:3(2,2)		Матовая
20	CdS(0001)B	423	1.2:1(0,56)		Матовая
21	CdS(0001)B	423/423/405 (60/1200/60)	0:1.75/1:1.75/0:1.75 (1,1)		Зеркальная
22	CdS(0001)B	405	1:1.75(1,1)	0.56	Зеркальная
25	CdS(0001)B	423	1:7(2,2)	1.8	Зеркальная
26а	CdS(0001)B	405	1:7(2,2)	1.5	Зеркальная
26б	CdS(11-20)	405	1:7(2,2)	0.3	Зеркальная
27а	CdS(0001)B	423	1:1.75(1,1)	5	Зеркальная
27б	ZnCdS(0001)B	423	1:1.75(1,1)	1.4	Зеркальная

Структура подложки имеет решающее влияние на эпитаксиальный рост, тем не менее, ее гексагональность не является достаточным условием для получения гексагональной структуры. Попытка получения гексагональной пленки $ZnSe$ на подложках $ZnCdS$ и $CdSSe$ методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) не увенчалась успехом [12]. Пленки имели кубическую структуру с дефектами упаковки. Увеличение температуры роста с $250 - 300^\circ C$ при МПЭ до $400 - 470^\circ C$ при парофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ПФЭМОС) привело лишь к увеличению плотности дефектов упаковки и объемной доли гексагональной фазы. Стабилизация гексагональной фазы в эпитаксиальных пленках $ZnCdSe$ наблюдается при увеличении концентрации кадмия (наши результаты, будут опубликованы позже).

В данной работе исследуется возможность получения методом ПФЭМОС зеркальных гексагональных пленок CdS , $CdSSe$ и $ZnCdS$ с концентрацией цинка до 30%. Получение монокристаллических пленок халькогенидов кадмия микронной толщины на монокристаллических подложках соединений A_2B_6 не является проблемой. Их можно получить химическим осаждением из пара или пересублимацией в замкнутом объеме при температуре выше $700^\circ C$ [13], но этими методами не удастся получать пленки с зеркальной поверхностью и качественные квантово-размерные структуры.

Для изготовления подложек использовались монокристаллы CdS и $ZnCdS$ диаметром 50 мм, выращенные из паровой фазы методом свободного роста [14]. Плотность малоугловых границ составляла $10 - 15 \text{ см}^{-1}$, а плотность дислокаций вне этих границ не превышала 10^4 см^{-2} . Из монокристаллов нарезались пластины с ориентацией (0001) и (11-20). Далее пластины шлифовались и полировались механически с постепенным уменьшением диаметра алмазного порошка, а затем травились в полирующем растворе $CrO_3/HCl/H_2O$. Эпитаксиальный рост проводился в горизонтальном кварцевом реакторе методом ПФЭМОС при давлении водорода, близком к атмосферному. Использовались металлоорганические соединения: диэтилцинк ($ZnEt_2$), диметилкадмий ($CdMe_2$), диэтилсульфид (Et_2S) и диметилселенид (Me_2Se). Рост проводился при разных соотношениях потоков металлоорганических соединений и температуре подложек (температуре роста) $T_{gr} = 405 - 460^\circ C$. Перед началом эпитаксии подложки выдерживались 10 минут в потоке водорода при температуре роста для очистки поверхности от окислов. Основные параметры роста и состояние поверхности выращенных образцов приведены в табл. 1. Излучательные свойства полученных пленок исследовались методом катодолюминесценции (КЛ) при энергии электронов $E_e = 10 \text{ кэВ}$, токе $I_e = 1 \text{ мкА}$ и диаметре электронного пятна на образце $d_e = 0.03 - 3 \text{ мм}$. Спектры регистрирова-

лись при температуре образца $T = 300$ и 14 К. Использовался спектрограф PGS-2 с дисперсией 0.7 нм/мм и ФЭУ-100. Измерялись также спектры фотолюминесценции под действием импульсного N_2 -лазера с мощностью 1.5 кВт и спектры фотоотражения излучения лампы накаливания. Для контроля кристалличности выращенных пленок и микрошероховатости их поверхности исследовалась дифракция отраженных электронов с энергией 30 кэВ и углом падения менее 3 градусов. Топограмма поверхности изучалась с помощью оптического микроскопа Neophot-30 в режиме интерференционного контрастирования.

Как видно из табл. 1, для выращивания зеркально-гладких пленок CdS существует верхняя граница по температуре подложки (критическая температура роста $430^\circ C$). При $T > 430^\circ C$ растущая поверхность становится матовой из-за конкурирующего процесса термического разложения пленки в водороде, усиливающегося после прекращения подачи исходных компонент. В опытах 18 и 19 было опробовано повышение температуры эпитаксии при непрерывном потоке компонент. Рост начинался и заканчивался при температурах меньших критической – $430^\circ C$, а в основное время выращивания температура поддерживалась выше критической. Таким образом удалось получить зеркальную поверхность пленки при $T_{gr} = 445^\circ C$. Однако этот метод трудно использовать для роста многослойных квантово-размерных структур. С другой стороны, при низких температурах значительно уменьшается скорость роста. Она падает примерно в три раза при уменьшении температуры роста с 430 до $405^\circ C$ (опыты 17, 22 и 26, табл. 1). Качество поверхности пленки зависит и от соотношения компонент в паровой фазе. Даже при незначительном избытке $CdMe_2$ (опыт 20) растущая пленка матируется из-за срыва послойного двумерного роста на трехмерный. При небольшом избытке Et_2S (опыты 21, 14) основная поверхность пленки в основном близка к атомарно гладкой. Наблюдаются отдельные ямки и пирамидки шестигранной формы, которые при плотности меньше 10^5 см⁻² имеют размер около 5 мкм. Картина дифракции электронов, отраженных от такой поверхности, представляет собой узкие удлиненные рефлексy, что свидетельствует о высоком кристаллографическом качестве поверхности. Увеличение избытка Et_2S приводит к увеличению плотности шестигранных ямок и их размеров (опыт 15), что особенно характерно при увеличении толщины пленки свыше 1 мкм (опыт 25).

Наиболее характерные спектры низкотемпературной КЛ различных гомоэпитаксиальных пленок CdS , выращенных на подложках с ориентацией (0001)В, представлены на рис. 1. В качестве эталона представлен аналогичный спектр излучения монокристаллической подложки CdS (рис. 1а). В экситонной области спектр подложки состоит

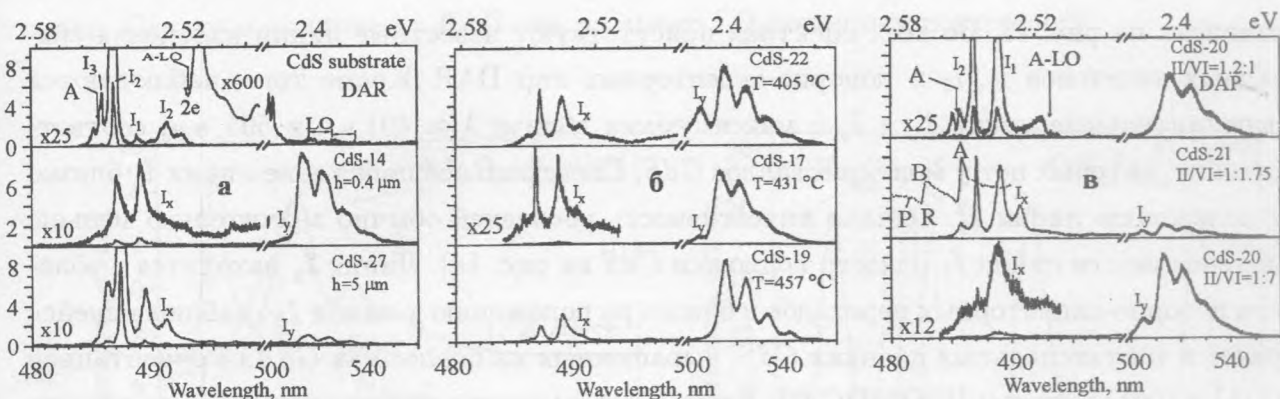


Рис. 1. Спектры низкотемпературной катодолуминесценции различных пленок *CdS*, выращенных на подложках *CdS*(0001) (см. табл. 1). Проводится сопоставление спектров пленок различной толщины и монокристалла (а), пленок, выращенных при различной температуре роста (б) и соотношении исходных компонент в паровой фазе (в). Для пленки *CdS*-21 представлен также спектр фотоотражения (PR).

из линии излучения свободного *A*-экситона (положение экситонного резонанса соответствует $\lambda = 485.5 \text{ нм}$) и его *LO*-фононных повторений, а также линий излучения экситонов, связанных на ионизированном доноре (линия I_3 , 486 нм), на нейтральном доноре (линия I_2 , 487 нм), на нейтральном акцепторе (линия I_1 , 489 нм), и их *LO*-фононных повторений [15]. Структурированную линию I_2^2 вблизи $\lambda = 491.5 \text{ нм}$ можно приписать рекомбинации экситонов на нейтральном доноре с одновременным возбуждением донорного электрона (2-х электронный переход [15]). Относительная интенсивность излучения подложки в области донорно-акцепторных переходов (*DAP*, 500 – 550 нм) крайне мала.

Спектры КЛ пленок *CdS* существенно зависят от условий их роста. У тонких пленок (образец *CdS*-14, рис. 1а) в спектре преобладают донорно-акцепторные переходы. При равных условиях роста интенсивность экситонного излучения растет с увеличением толщины пленки. Так для пленки толщиной 5 мкм (образец *CdS*-27, рис. 1а) экситонное излучение становится преобладающим. Для этого образца интенсивность КЛ при комнатной температуре была чуть выше интенсивности излучения подложки. Улучшение излучательных свойств гомоэпитаксиальной пленки с увеличением толщины можно объяснить неудовлетворительным качеством предэпитаксиальной обработки подложки, которая требует дальнейшего улучшения.

Характерная зависимость спектра КЛ при 14 К от температуры роста образца пред-

ставлена на рис. 16. Во всех спектрах присутствуют известные линии излучения связанных экситонов I_1 , I_2 и донорно-акцепторных пар ДАР. Кроме того, наблюдаются дополнительные линии I_x и I_y с максимумами вблизи $\lambda \approx 491$ нм и 505 нм, соответственно, которых нет у монокристаллов CdS . Спектральное положение линии I_x близко к положению линии I_2^2 . Однако интенсивность последней обычно значительно меньше интенсивности линии I_2 (спектр подложки CdS на рис. 1а). Линия I_y находится в области донорно-акцепторных переходов и близка по положению к линии I_E , наблюдавшейся ранее в эпитаксиальных пленках CdS , выращенных на подложках $GaAs$ с ориентацией (111) и (001) методом ПФЭМОС [2]. Линия I_E связывается с примесью, которая вносится в пленку с потоком исходных компонент. Однако в наших образцах относительная интенсивность линии I_y существенно увеличивается с понижением температуры роста (сравните спектры на рис. 16 для образцов CdS -19, -17, и -22 с $T_{gr} = 457, 431$ и $405^\circ C$, соответственно) и лучше проявляется в спектрах образцов, выращенных при избытке серы в паровой фазе (образцы CdS -21, -15 на рис. 1в). При этих условиях, как отмечалось ранее, достигается наиболее высокое качество поверхности пленки. Поэтому мы связываем появление линии I_y не с примесью, а с образованием структурных дефектов при послойном двумерном режиме их выращивания.

На рис. 1в для образца CdS -21 представлен также фрагмент спектра оптического отражения. Отчетливо видны резонансы, соответствующие А- и В-экситонам гексагональной модификации кристаллической решетки CdS . Эти резонансы наблюдаются на всех выращенных пленках с зеркальной поверхностью, однако их интенсивность (относительное изменение коэффициента отражения $\Delta R/R$) вблизи резонанса уменьшается с относительным увеличением интенсивностей линий I_x и I_y . При этом никаких других особенностей, которые можно было бы приписать экситонному резонансу в CdS кубической модификации [4, 16] или структуре с большой концентрацией дефектов упаковки [17], в спектрах фотоотражения не наблюдается (см. спектр отражения для образца CdS -26 на рис. 2). Это означает, что выращенные пленки имеют гексагональную кристаллическую структуру, хотя полностью нельзя исключить наличие дефектов упаковки или тонких прослоек кубической фазы.

На рис. 2 представлены спектры низкотемпературной КЛ образца CdS -26 при двух уровнях возбуждения, отличающихся в 200 раз. Видно, что с увеличением уровня возбуждения наблюдается коротковолновый сдвиг и насыщение донорно-акцепторных переходов с максимумом бесфононной линии при 516 нм, а также относительный рост интенсивности линий I_x и I_y . Линия I_y , как и линии ДАП, имеет коротковолновый

сдвиг. Однако в отличие от ДАП она не имеет *LO*-фононных повторений.

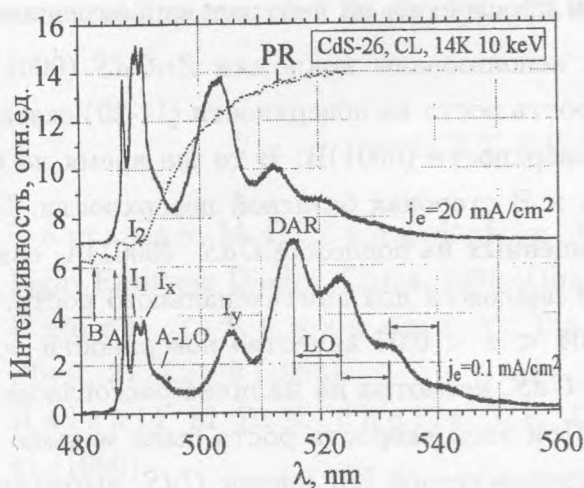


Рис. 2. Спектры низкотемпературной катодолуминесценции пленки $CdS-26$ при двух различных уровнях возбуждения: $j_e = 0.1 \text{ mA/cm}^2$ и 20 mA/cm^2 и спектр фотоотражения (точечная кривая).

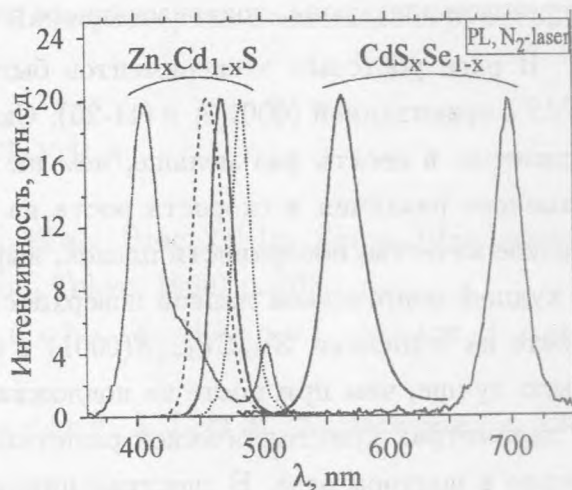


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции при комнатной температуре эпитаксиальных пленок $Zn_xCd_{1-x}S$ и CdS_xSe_{1-x} различного состава, выращенных на подложках $CdS(0001)B$.

Природа линий I_x и I_y пока не ясна, но можно предположить, что эти линии связаны с дефектами упаковки. Как известно, гексагональная кристаллическая решетка типа вюрцита в направлении $\langle 0001 \rangle$ отличается от кубической модификации типа сфалерита в направлении $\langle 111 \rangle$ только порядком чередования плотноупакованных слоев А-В-А-В-... или А-В-С-А-В-С-... . При послойном выращивании сбой в упаковке может привести к появлению тонких кубических прослоек. Ширина запрещенной зоны в кубическом CdS почти на 100 мэВ меньше, чем в гексагональном, и излучение свободного экситона должно быть вблизи наблюдаемой линии I_y [16]. Однако по аналогии с ZnS , в кристаллах CdS со смешанной кристаллической структурой следует ожидать возникновения внутренних электрических полей [18]. В толстых прослойках это приведет к пространственному разделению носителей заряда и тушению излучения из кубических прослоек. С другой стороны, в тонких прослойках должно проявляться размерное квантование, что будет приводить к коротковолновому сдвигу линии экситонного излучения. Поэтому маловероятно, что линия I_y обусловлена излучением свободного экситона из

кубических прослоек. Мы предполагаем, что линия I_x может быть проявлением экситона, локализованного тонкой кубической прослойкой, а линия I_y является излучательным переходом электрона, локализованного этой прослойкой, на нейтральный акцептор.

В ряде ростовых экспериментов были использованы подложки $ZnCdS$ (0001)В и CdS с ориентацией (0001)А и (11-20). Скорость роста на поверхности (11-20) оказалась примерно в десять раз меньше, чем на поверхности (0001)В. В то же время не было замечено различия в скорости роста на А и В сторонах базисной поверхности. Более низкое качество поверхности пленок, выращенных на подложке CdS (0001)А, связано с худшей подготовкой данной поверхности подложки для эпитаксиального роста. При росте на подложки $Zn_xCd_{1-x}S$ (0001) с $0.04 < x < 0.07$ качество поверхности всегда было лучше, чем при росте на подложках CdS , несмотря на наличие рассогласования в параметрах кристаллической решетки. При этом скорость роста была меньше примерно в полтора раза. В спектрах низкотемпературной КЛ пленок CdS , выращенных на подложках $Zn_xCd_{1-x}S$ ($x \approx 0.05$) наблюдается длинноволновый сдвиг экситонных линий примерно на 0.6 нм, что связано с упругими напряжениями, обусловленными различием в коэффициентах линейного расширения подложки и пленки.

На рис. 3 представлены нормированные спектры фотолюминесценции при комнатной температуре зеркальных пленок $ZnCdS$ и $CdSSe$ различного состава, выращенных на подложках CdS (0001)В. Из рис. 3 видно, что ширина линии фотолюминесценции пленок $Zn_xCd_{1-x}S$ увеличивается с увеличением x и при $x \geq 0.3$ возникает длинноволновое плечо (линия вблизи 505 нм обусловлена излучением подложки). Наблюдаемое концентрационное уширение линии излучения объясняется микронеоднородностью состава твердого раствора, присущей также и монокристаллам. Аналогичное уширение наблюдается и для пленок $CdSSe$ с тем лишь различием, что максимальное уширение достигается не при $x = 0.5$, а для твердых растворов, близких к CdS ($x = 0.2 - 0.3$) [19].

Таким образом, в данной работе методом парофазной эпитаксии из металлоорганических соединений выращены зеркальные гексагональные пленки CdS , $CdSSe$ и $ZnCdS$ на подложках CdS и $ZnCdS$ с ориентацией (0001) и (11-20). Обнаружены новые линии излучения в спектре КЛ пленок CdS , которые зависят от условий роста и не наблюдаются в спектрах монокристаллов CdS . Происхождение этих линий связывается с наличием дефектов упаковки. Найдены оптимальные условия роста для получения пленок CdS микронной толщины с высокой эффективностью КЛ при комнатной температуре.

Авторы благодарны А. А. Давыдову и Ю. В. Коростелину за предоставление монокристаллов CdS и $ZnCdS$, из которых были изготовлены подложки для эпитаксии.

Данная работа была выполнена при поддержке РФФИ, гранты N 01-02-16409 и N 00-02-81055 Bel2000, программой "Ведущие научные школы", грант N 00-15-96624, и комплексной программой Президиума РАН "Низкоразмерные квантовые структуры".

ЛИТЕРАТУРА

- [1] T a m a r g o M. C., Z e n g L., L i n W., et al. Proc. 2nd Int. Symp. Blue Laser & Light Emitting Diodes, Chiba, 1998 (Ohmsha, Tokyo, 1998) p. 703.
- [2] E n d o h Y., K a w a k a m i Y., T a g u c h i T., H i r a k i A. Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L2199 (1988).
- [3] H a l s a l l M. P., N i c h o l l s J. E., D a v i e s J. J., et al. Surface Science, **228**, 41 (1990).
- [4] Z a h n D. R. T., K u d l e k G., R o s s o w U., et al. Adv. Mater. Opt. Electron., **3**, 11 (1994).
- [5] H e t t e r i c h M., P e t i l l o n S., P e t r i W., et al. J. Crystal Growth, **159**, 81 (1996).
- [6] B r a d l e y I. V., C r e a s e y J. P., and O' D o n n e l l K. P. J. Crystal Growth, **184/185**, 728 (1998).
- [7] U m e y a H., K i t a m u r a K., J i a A., et al. J. Crystal Growth, **214/215**, 192 (2000).
- [8] M a t s u m u r a N., U e d a J., and S a r a i e J. Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L1026 (2000).
- [9] P a r k S. -A., S o n g H. -J., K i m W. -T., et al. J. Applied Physics, **83**, 3429 (1998).
- [10] L i n W., T a m a r g o M. C., S t e i n e r J., et al. J. Crystal Growth, **212**, 83 (2000).
- [11] L i n W., T a m a r g o M. C., W e i H. Y., et al. J. Vac. Sci. Technol., **B18**, 1711 (2000).
- [12] К о з л о в с к и й В. И., М а р т о в и т с к и й В. Р., С к а с ы р с к и й Я. К., et al. Phys. Stat. Solidi, **B229**, No. 1/2 (2002) (в печати).
- [13] К а ц а п В. Н., К о з л о в с к и й В. И., К р у ч н о в В. Ю. и др. Квантовая электроника, **14**, 1994 (1987).
- [14] Д а в ы д о в А. А., Е р м о л о в В. Н., Н е у с т р о е в С. В., П а в л о в а Л. П. Неорг. Матер., **28**, 42 (1992).

- [15] Гавриленко В. Н., Грехов А. М., Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник, Киев, Наукова Думка, 1987.
- [16] Kanemitsu Y., Nagai T., Kushida T., et al. Appl. Phys. Lett., **80**, 267 (2002).
- [17] Григорьева Н. Р., Григорьев Р. В., Денисов Е. П. и др. ФТТ, **42**, 1570 (2000).
- [18] Scarfuzzino R. J. Appl. Phys., **43**, 4652 (1972).
- [19] Permogorov S. and Reznitsky A. J. Luminescence, **52**, 201 (1992).

Поступила в редакцию 29 января 2002 г.