

Fotorreflectancia y fotoluminiscencia de películas de ZnSe crecidas por MBE sobre sustratos de GaAs con capas colchón de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

J.Luyo-Alvarado, M. Meléndez-Lira, M. López-López, V.H. Méndez, I. Hernández-Calderón
 Depto de Física, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN. Apdo. Postal 14-740 México D.F.07000

M.A. Vidal, M.E. Constantino
 Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí,
 Alvaro Obregón #64, San Luis Potosí, 78000, México.

P. Díaz-Arecibia
 Facultad de Física, Universidad de la Habana,
 L. Vedado, Ciudad Universitaria, la Habana, Cuba.

En este trabajo presentamos un estudio por medio de espectroscopia de Fotorreflectancia (FR) y Fotoluminiscencia (FL) de películas de ZnSe crecidas sobre capas colchón de compuestos ternarios $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. También investigamos el efecto que tiene en las películas de ZnSe la limpieza del sustrato de GaAs con un plasma de hidrógeno. Las capas colchón de los compuestos ternarios se crecieron por epitaxia de haces moleculares (MBE, *molecular beam epitaxy*) con diferentes concentraciones y con un espesor de 5000 Å. En un sistema separado de MBE se crecieron las películas de ZnSe con diferentes espesores. El tratamiento con un plasma de hidrógeno se realizó previo al crecimiento del ZnSe. Las mediciones de FR nos permitieron determinar la concentración de In y Al de los compuestos ternarios, el valor de la energía de la banda prohibida del ZnSe, la magnitud de los campos eléctricos internos, así como evaluar la calidad de las capas colchón y de las películas de ZnSe. En los espectros de fotoluminiscencia, la intensidad y ancho de los picos excitónicos y la presencia de líneas relacionadas con defectos nos permitieron determinar la calidad cristalina de las películas. De los resultados de FR y FL concluimos que las películas de ZnSe de mejor calidad son aquellas que se crecieron sobre capas colchón con concentraciones de In y de Al de 1 % y la que se creció directamente sobre el sustrato tratado con un plasma de hidrógeno.

PACS#: 78.20.Jq, 78.55.Et, 81.15.Hi.

I. INTRODUCCION

El ZnSe es un material semiconductor con una energía de la banda prohibida de 2.7 eV a temperatura ambiente. Debido a esta propiedad física tiene aplicaciones importantes en la elaboración de dispositivos optoelectrónicos como diodos luminiscentes y láseres que emiten luz en el rango verde-azul del espectro visible.[1,2] La parte esencial de estos últimos, son pozos cuánticos que generalmente se hacen de aleaciones ternarias de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ entre barreras de ZnSe. En la elaboración de estos dispositivos por lo general se utilizan sustratos de GaAs. El primer dispositivo láser de este tipo se reportó en 1991, sin embargo en la actualidad todavía no se consiguen fabricar con el tiempo de vida medio requerido para aplicaciones comerciales.[1,3,4] El principal problema que existe en estos dispositivos es la degradación de los pozos cuánticos por la generación y propagación de defectos que se producen durante su funcionamiento.[5] Varios investigadores han reportado que hay una correlación con los defectos preexistentes en la interfaz ZnSe/GaAs.[3,4] La generación de defectos en esta interfaz es debido a las diferencias físicas y químicas inherentes al crecimiento heteroepitaxial del ZnSe sobre GaAs. Uno de los problemas serios es el desacople de 0.27% que hay entre las redes del

ZnSe y del GaAs, lo que produce un espesor crítico de aproximadamente 1700 Å antes de la formación de dislocaciones de desajuste.[6] Por otra parte, el exceso de Ga en la superficie del GaAs producido durante a los procesos de evaporación de los óxidos del sustrato propicia la segregación del Ga hacia la superficie de la película durante el crecimiento del ZnSe.[7,8] Para mejorar la calidad cristalina de las películas de ZnSe es importante desarrollar métodos que eliminen o reduzcan estos problemas.

Para reducir el efecto de las diferencias en constantes de red entre la película de ZnSe y el sustrato de GaAs, utilizamos una aleación de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ la cual con $x=0.01$ se acopla con la red de ZnSe, lo cual evitaría la generación de dislocaciones en la interfaz ZnSe/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Por otra parte para disminuir la segregación del Ga hacia la película de ZnSe, proponemos el uso de una capa colchón de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, ya que es conocido que es más difícil romper los enlaces químicos del Ga en la aleación ternaria que en GaAs. Para determinar la concentración adecuada de Al, se crecieron capas colchón con diferentes concentraciones, $x=0.01, 0.1, \text{ y } 0.3$. Finalmente, debido a que se ha reportado que la exposición a un plasma de hidrógeno durante la preparación del sustrato de GaAs

TABLA I. Características de las muestras estudiadas.

Muestra	d_{ZnSe} (Å)	x	Capa colchón	$F_j \times 10^6$ (V/m)
C278	1000	0.3	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	2.14
C276	1000	0.1	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	0.99
C271	1000	0.01	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	-
C270	1000	0.01	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	1.61
C277	6000	0.3	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	1.51
C275	6000	0.1	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	1.24
C240	6000	0.01	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	-
C241	6000	0.01	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	-
C210 (H*)	1600	-	-	2.896

x : Concentración de In ó Al en las capas colchón

d_{ZnSe} : Espesor de la película de ZnSe

F_j : Campo eléctrico en la interfaz capa colchón/substrato obtenido de las mediciones de fotorreflectancia

propicia una evaporación más eficiente de los óxidos del sustrato preservando la estequiometría y una superficie del GaAs plana,[9] se investigó el efecto de este tratamiento del sustrato en la calidad cristalina de una película de ZnSe. La caracterización óptica de las películas la realizamos por medio de las espectroscopias de fotorreflectancia y fotoluminiscencia.

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las capas colchón de $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ y $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ con $x=0.01, 0.1$ y 0.3 se crecieron con espesores de 5000 \AA sobre sustratos de GaAs (100) en un sistema de epitaxia de haces moleculares (MBE, *molecular beam epitaxy*) III-V, depositando una capa superior de As para preservar la integridad de las superficies de las capas colchón. Sobre estas capas colchón se crecieron en un sistema independiente de MBE dos grupos de películas de ZnSe, el primero con un espesor de 1000 \AA que es menor que el espesor crítico del ZnSe, y el segundo con un espesor de 6000 \AA que es mayor que el espesor crítico. Cabe resaltar que los sustratos para ambos grupos de muestras son idénticos pues provinieron de la misma oblea. La capa protectora de As se removió antes del crecimiento del ZnSe a una temperatura de $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Se creció una película de ZnSe de 1600 \AA de espesor directamente sobre el sustrato de GaAs(100) cuya superficie fue sometida a un proceso previo de limpieza en vacío con plasma de hidrógeno (GaAs-H*) antes del crecimiento. Los detalles y características de las muestras se presentan en la tabla I. Para el crecimiento del ZnSe se usaron celdas independientes de Zn y Se, la razón de crecimiento fue de $1 \mu\text{m/h}$ y la razón de presión equivalente de flujos Zn/Se fue de $1/3$, con una temperatura de crecimiento de $325 \text{ }^\circ\text{C}$. La caracterización óptica se realizó por medio de las espectroscopias de fotorreflectancia (FR) y fotoluminiscencia (FL). La fotorreflectancia se realizó a temperatura ambiente con la línea 6328 \AA de un láser de He-Ne. La fotoluminiscencia se midió a una temperatura de 14 K empleando un refrigerador de ciclo cerrado de He,

utilizando un monocromador de 0.5 m y como fuente de excitación se usó la línea 3250 \AA de un láser de He-Cd.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

i) Fotorreflectancia

En la Fig. 1 se muestran los espectros de FR de películas de ZnSe con espesores de 6000 \AA . En todas ellas se observa la señal que corresponde al GaAs a una energía de 1.415 eV . Además, para las muestras con concentraciones de aluminio de 1 y 10% en la capa colchón observamos la señal correspondiente a la aleación de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y se aprecia que a medida que aumenta la concentración de aluminio aumenta el número de oscilaciones a energías mayores que la banda prohibida (BP) del GaAs. Estas oscilaciones son el resultado de un campo eléctrico interno en la interfaz capa colchón-sustrato y son conocidas como oscilaciones Franz-Keldysh (FK)¹⁰. En la muestra con capa colchón de $\text{Al}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ se observa una transición a una energía de 1.43 eV superpuesta con la del GaAs, por lo que es difícil decir si existen oscilaciones FK. En la muestra con 10% de aluminio se observa la señal correspondiente a una energía de 1.53 eV . No se observa claramente la señal que debería corresponder al $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, esto es probablemente debido a que para esta concentración de Al tenemos más defectos en la interfaz capa colchón-sustrato. En la muestra con 1% de indio se observan superpuestas las señales a una energía de 1.4 eV y del GaAs a 1.415 eV , debido a esto es difícil determinar si existen oscilaciones de FK. La magnitud de los campos eléctricos internos asociados con las oscilaciones observadas en varias muestras fueron calculados utilizando el modelo asintótico de Aspnes[10] y los resultados se presentan en la tabla I. Observamos que el campo eléctrico de mayor magnitud ocurre para la muestra que tiene la mayor concentración de aluminio en la capa colchón, esta situación es de esperar debido a que el desacople de las bandas del GaAs y $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ aumenta con el contenido de aluminio.

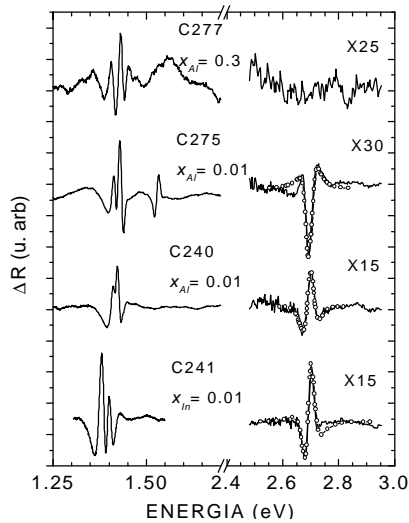


Fig. 1 Espectros de fotorreflectancia de las muestras con 1% de indio, 1%, 10%, 30% de aluminio. Los círculos abiertos corresponden a los ajustes a la señal de la película de ZnSe.

En la Fig.1 observamos la señal del ZnSe a una energía de 2.7 eV para las películas con 1% de indio, 1% y 10% de aluminio. Las muestras con 1% de indio y de aluminio presentan las mejores señales, más intensas y angostas. Esto significa que estas películas son de mejor calidad y poseen una interfaz película-capa colchón más ordenada. En la muestra con 30% de aluminio no se observa el ZnSe, una posible explicación para esto es que debido a el desorden las bandas de las capas colchón se anclan haciendo imposible la modulación de las bandas de ZnSe. En la Fig. 1, se incluyen los ajustes a la señal de FR del ZnSe representados con círculos abiertos y que fueron obtenidos con el modelo de la tercera derivada de Aspnes.[11] A fin de obtener un ajuste razonable a la señal de fotorreflectancia del ZnSe fue necesario utilizar dos señales con energías E_0 y E' , los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla II. Anteriormente Olego y colaboradores reportaron que la deformación en la película de ZnSe depende de la profundidad,[12] apoyándonos en esos resultados podríamos interpretar que las dos señales utilizadas en el ajuste provienen de dos regiones con diferentes deformaciones en la película, una región cercana a la interfaz más deformada (E') y otra en la parte superior parcialmente relajada (E_0).

En la Fig. 2 se presentan los espectros de FR de las muestras con espesores del ZnSe de 1000 Å. En esta figura también se presenta el espectro de FR de la muestra cuyo sustrato fue tratado con H* con un espesor del ZnSe de 1600 Å. En todas se observa la señal correspondiente al sustrato de GaAs a una energía de 1.415 eV. En las muestras con 1%, 10% y 30% de aluminio se ve que conforme aumenta la concentración de aluminio en la capa colchón se observan con mas claridad las oscilaciones FK.

Para la muestra con 1% de Al se observa la señal de la aleación $Al_{0.01}Ga_{0.99}As$ a una energía de 1.44 eV superpuesta a la del GaAs. Para la heteroestructura con

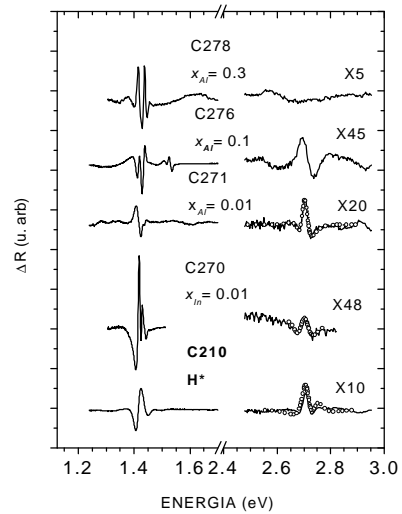


Fig.2 Espectros de fotorreflectancia de las muestras con 1% de indio, 1%, 10%, 30% de aluminio y de aquella cuyo sustrato fue preparado con H*. Los círculos abiertos corresponden a los ajustes a la señal de la película de ZnSe.

10% de aluminio se ve la señal correspondiente a una energía de 1.53 eV. En la muestra con 30% de aluminio no se aprecia la señal correspondiente a la capa colchón de $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$, que debería estar a una energía de 1.88 eV. Para la muestra cuyo sustrato fue preparado con plasma de H* se observan oscilaciones FK que provienen de un campo eléctrico en la interfaz ZnSe/GaAs-H*, cuya magnitud es mayor al de las otras muestras (ver tabla I) debido probablemente a que la discontinuidad en las bandas de los sistemas $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$, $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ es menor comparado con la discontinuidad en las bandas de la heteroestructura ZnSe/GaAs. Nótese que a pesar de que los sustratos con la capa colchón empleados para ambos conjuntos de muestras son los mismos, la señal de fotorreflectancia correspondiente a la región sustrato capa colchón cambia ligeramente. Estos cambios podrían reflejar procesos de interdifusión en las interfaces debido a la

TABLA II. Parámetros de ajuste a la señal del ZnSe en los espectros de fotorreflectancia de las figuras. 1 y 2.

Muestra	E_0 (eV)	Γ (meV)	E' (eV)	Γ' (meV)
C278	-	-	-	-
C276	-	-	-	-
C271	2.696	0.03	2.702	0.033
C270	2.694	0.044	2.702	0.05
C277	-	-	-	-
C275	2.699	0.021	2.705	0.022
C240	2.696	0.032	2.704	0.046
C241	2.705	0.029	2.708	0.029
C210	2.672	0.046	2.694	0.033

$E'(E_0)$: Energía de la banda prohibida de ZnSe correspondiente a la región más deformada(parcialmente relajada)

$\Gamma(\Gamma')$: ancho de las líneas de fotorreflectancia

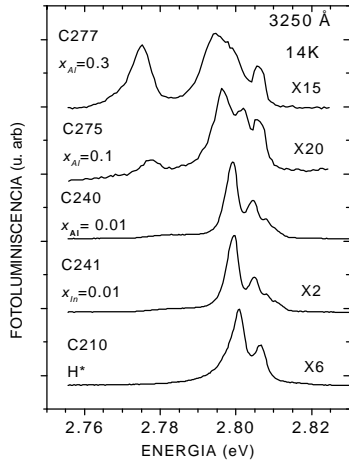


Fig.3 Espectros de fotoluminiscencia a 14 K de las muestras con 1% de indio, 1%, 10%, 30% de aluminio y de la preparada con H*.

diferencia en los tiempos de crecimiento. En la Fig. 2 la señal correspondiente al ZnSe se ve claramente para todas las muestras con excepción de la que tiene 30% de aluminio. Las muestras con 1% de aluminio y la tratada con plasma de hidrógeno presentan las señales de ZnSe más intensas y angostas comparadas con las de 1% de indio y de 10% de aluminio. En la muestra con 30% de aluminio no se observa la señal del ZnSe, esto que podría deberse al desorden detectado en la capa colchón empleada, es análogo a la situación observada para la muestra con 6000 Å de espesor.

ii) Fotoluminiscencia

En la Fig. 3 se muestran los espectros de FL de las películas de ZnSe con espesores de 6000 Å. También se muestra el espectro de FL de la muestra cuyo sustrato de GaAs fue tratado con H* con un espesor del ZnSe de 1600 Å. Las otras muestras con espesores de ZnSe de 1000 Å, presentaron espectros con una relación señal/ruido muy baja. Observamos que las señales de fotoluminiscencia más intensas y angostas en la región excitónica (2.8 eV) se producen para las películas de ZnSe crecidas sobre capas colchón con 1% de indio y 1% de aluminio y para la crecida sobre un sustrato de GaAs preparado con plasma de H* respectivamente. La intensidad relativa de la señal excitónica de la muestra con 1% de aluminio es mayor por un factor de dos con respecto a la de 1% de indio y es 6 veces más intensa que preparada con H*. Es conocido en la literatura que la señal a una energía $I_v = 2.77$ eV esta relacionada con defectos extendidos, la razón de esta señal al la del excitón ligado a un donador neutro (D^0, X) se ha tomado como un criterio de la calidad cristalina de una película.[13] Las películas de ZnSe, con concentraciones de 10 y 30 % de aluminio en las capas colchón, tienen valores de la razón de $I_v/D^0, X$ cercanos a 1, por lo que se

infiere que estas películas son de menor calidad y tienen una mayor densidad de defectos. Estos resultados están bien correlacionados con los de fotorreflectancia discutidos anteriormente. Habíamos visto que para la muestra con 30% de aluminio y 6000Å de espesor no se observó claramente la señal de FR de la capa colchón ni tampoco la señal del ZnSe, mientras que la señal de fotoluminiscencia correspondiente a ZnSe pone de manifiesto la existencia de una gran cantidad de defectos. Notemos que la evaporación de los óxidos de la capa colchón de $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ se realizaron a una mayor temperatura que las otras capas colchón con menor concentración de Al, lo cual posiblemente ocasionó una superficie más rugosa antes del crecimiento del ZnSe. Es importante destacar que la muestra ZnSe/GaAs-H* a pesar de que tiene un espesor de 1600 Å, casi cuatro veces mas delgada que las otras, tiene un espectro de fotoluminiscencia sin la presencia de la línea I_v , véase (Fig. 3), lo cual incluso podría interpretarse como que esta muestra es la de mejor calidad de todo el conjunto estudiado.

En la tabla III se muestran las posiciones en la energía y los anchos a la mitad de la intensidad máxima (FWHM, *full with at half maximum*) de los picos excitónicos del excitón ligado (D^0, X), del excitón libre relacionado a los huecos pesados (X_{hh}) y del excitón libre relacionado a los huecos ligeros (X_{lh}). Analizando estos datos vemos que los FWHM para las muestras con 1% de aluminio, 1% de indio y la preparada con plasma de H* son más angostos que los correspondientes a las muestras con 10 y 30 % de aluminio. De los resultados anteriores podemos decir que las películas de ZnSe crecidas sobre capas colchón con 1% de indio, 1% de aluminio y la crecida sobre el sustrato de GaAs preparado con H*, son las de mejor calidad ya que tiene los FWHM más angostos y la señal correspondiente a la línea I_v muy pequeña.

TABLA III. Posición y anchos de los picos de fotoluminiscencia de las películas de ZnSe obtenidos de los ajustes a los espectros de la figura 3

Muestra	D^0, X (eV)	Δw (meV)	X_{hh} (eV)	Δw (meV)	X_{lh} (eV)	Δw (meV)
C278	-	-	-	-	-	-
C276	-	-	-	-	-	-
C271	-	-	-	-	-	-
C270	-	-	-	-	-	-
C277	2.799	6.7	-	-	-	-
C275	2.796	6.3	2.802	7.0	-	-
C240	2.799	3.8	2.804	2.6	2.808	4.3
C241	2.799	3.9	2.805	2.2	2.808	3.4
C210	2.801	4.5	2.807	2.6	2.818	11

D^0, X : energía del pico asociado al exciton ligado a un donador neutro

X_{hh} : excitón libre asociado a huecos pesados

X_{lh} : excitón libre asociado a huecos ligeros

Δw : FWHM, *full width at half maximum*

IV: CONCLUSIONES

Realizamos un estudio por medio de espectroscopia de fotorreflectancia y fotoluminiscencia de películas de ZnSe crecidas sobre capas colchón de compuestos ternarios III-V. Las películas de ZnSe de mejor calidad cristalina se obtuvieron con capas colchón de $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$ y de $\text{Al}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}$. Observamos un deterioro en la calidad cristalina del ZnSe crecido sobre capas colchón con un contenido mayor de aluminio, probablemente debido a que la rugosidad en las capas colchón con mayores concentraciones de aluminio se incrementa debido a la mayor temperatura empleada para evaporar la capa protectora de As. También mostramos que la limpieza de la superficie del sustrato de GaAs con un plasma de hidrógeno antes del crecimiento es una buena alternativa para mejorar la calidad cristalina de las películas de ZnSe.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó con el apoyo parcial del CONACyT. Los autores agradecen la ayuda técnica de Angel Guillen, Zacarías Rivera, Hector Silva, Rogelio Fragoso y Sonia Quintana.

REFERENCIAS

- [1]. M.A. Haase, J. Qiu, J.M. Depuydt, and H. Cheng. Appl. Phys. Lett. **59**, 1272 (1991).
- [2]. W. Xie, D. C. Grillo, R. L. Gunshor, M. Kobayashi, G. C. Hua, and N. Otsuka, Appl. Phys. Lett. **60**, 463 (1992).
- [3]. G. M. Haugen, S. Guha, H. Cheng, J. M. DePuydt, M. A. Haase, G. E. Hofler, J. Qiu, and B. J. Wu, Appl. Phys. Lett. **66**, 358 (1995).
- [4]. L. H. Kuo, L. Salamanca Riba, B. J. Wu, G. M. Haugen, J. M. DePuydt, G. Hofler, and H. Cheng, J. Vac. Sci. B **13**, 1694, (1995)
- [5]. L. H. Kuo, K. Kimura, T. Yasuda, S. Miwa, C. G. Jin, K. Tanaka, and T. Yao, Appl. Phys. Lett. **68**, 2413 (1996).
- [6]. I. Hernández Calderón, E. López Luna, J. Luyo, M. Meléndez Lira, O. De Melo, P. Díaz, L. Hernández, R. León, and H. Sitter, J. Cryst. Growth **175/176**, 571(1997), y referencias ahí citadas.
- [7]. M. López-López, A. Guillén-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, I. Hernández-Calderón, J. Cryst. Growth **193**, 528, (1998).
- [8]. G. Bratina, L. Vanzetti, A. Bonani, L. Sorba, J. Paggel, A. Franciosi, T. Peluso, L. Tapfer, J. Cryst. Growth **159**, 703 (1996).
- [9]. M. López-López, and M. Meléndez-Lira, Appl. Phys. Lett. **71**, 338 (1997).
- [10]. D.E. Aspnes and A. A. Studna, Phys. Rev. B **7**, 4605 (1973).
- [11]. D. E. Aspnes, *Handbook of Semiconductors*, edited by T. S. Moss (North Holland, New York, 1980), Vol. 2
D. J. Olego, K. Shahzad, J. Petruzzello, and D. Cammack , Phys. Rev. B **36**, 7674 (1987).
- [12]. K. Shahzad, J. Petruzzello, D. J. Olego, D. A. Cammack, and J. M. Gaines, Appl. Phys. Lett. **57**, 2452 (1990).