

Эпитаксиальные слои ZnTe и квантовые ямы CdZnTe/ZnTe, выращенные молекулярно-пучковой эпитаксией на подложках GaAs (100) с использованием твердофазной кристаллизации затравочного аморфного слоя ZnTe

© В.И. Козловский, А.Б. Крыса, Ю.Г. Садофьев, А.Г. Турьянский

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
1179246 Москва, Россия

(Получена 8 декабря 1998 г. Принята к печати 29 декабря 1998 г.)

Напыление аморфного затравочного слоя ZnTe толщиной 10 нм с его последующей твердофазной кристаллизацией было использовано перед началом молекулярно-пучковой эпитаксии слоев ZnTe на подложках GaAs (100). Картины дифракции отраженных быстрых электронов от ростовой поверхности образцов во время эпитаксии подтверждают, что при этом удалось избежать образования трехмерных зародышей и достигнуть двухмерного роста на ранней стадии эпитаксии. Проведенные исследования катодолюминесценции и рентгено-структурный анализ свидетельствуют о более высоком качестве слоев ZnTe, выращенных с применением аморфного затравочного слоя. Исследовано влияние соотношения потоков исходных элементов на катодолюминесценцию слоев ZnTe. Оптимизация режимов эпитаксии позволила вырастить квантово-размерные структуры ZnCdTe/ZnTe, эффективно излучающие в зеленой области спектра.

Структуры на основе ZnTe и CdTe весьма перспективны для использования в ряде оптоэлектронных приборов. Одним из факторов, сдерживающих применение таких структур, является сильное рассогласование по параметру кристаллической решетки a с обычно используемыми подложками GaAs (рассогласования $\Delta a/a = 7.6\%$ в случае ZnTe/GaAs). В условиях значительного рассогласования реализуется либо островковый механизм зарождения пленки (механизм Фолмера–Вебера), либо механизм Странского–Крастанова, согласно которому на начальной стадии роста до достижения некоторой критической толщины формируется упруго напряженная псевдоаморфная пленка. Однако при достижении закритических толщин имеет место релаксация упругих напряжений за счет генерации сетки дислокаций несоответствия. На локальных участках, содержащих дислокации несоответствия, упругая энергия пленки и ее химический потенциал понижается, в результате чего дислокации начинают действовать как эффективные стоки для адатомов осаждаемого вещества, обуславливая срыв планарности роста [1]. Кроме того, градиент химического потенциала в плоскости растущей пленки может являться движущей силой для направленного массопереноса из псевдоморфных областей в дислокационные области. В этом случае возможно полное растворение областей без дислокаций и появление на их месте участков подложки, свободных от материала пленки. Как правило, на площади соседних островков генерируются нескоррелированные сетки дислокаций несоответствия. При коалесценции островков концы дислокационных линий загибаются и прорастают в объем пленки [2].

Таким образом, при реализации обоих выше названных механизмов зарождения пленки на начальной стадии роста островки окружены обедненными осаждаемым материалом зонами, т.е. покрытие не является сплош-

ным. Размеры островков, зарождающихся на активных центрах роста, могут существенно превышать средний размер островков. Указанные обстоятельства приводят к огрублению микрорельефа выращиваемой пленки и генерации протяженных структурных дефектов, прорастающих в объем пленки [3–7].

Одним из возможных способов повышения качества гетероэпитаксиальных слоев вблизи интерфейса при значительном различии параметров кристаллических решеток сопрягаемых материалов является использование твердофазной эпитаксии на начальной стадии роста. При этом на подложку при пониженной температуре наносят тонкий затравочный слой аморфного материала, а затем проводят его кристаллизацию при более высокой температуре. В результате формируется сплошное однородное покрытие, обладающее кристаллической, хотя и несовершенной структурой. Далее проводят наращивание пленки при обычной для гетероэпитаксии температуре подложки. Данный прием приводит как к улучшению морфологии поверхности гетероэпитаксиальной пленки за счет формирования сплошного однородного покрытия уже при предельно малой толщине пленки, так и к снижению плотности прорастающих в объем пленки протяженных структурных дефектов. Описанная выше двухстадийная схема роста успешно использовалась при гетероэпитаксии GaAs на Si ($\Delta a/a = 4\%$) [8,9] и широко используется при гетероэпитаксии GaN на сапфировую подложку ($\Delta a/a = 13\%$) [10–12].

Хотя различие параметров кристаллических решеток ZnTe и GaAs весьма значительно, в доступных нам источниках не сообщается об использовании твердофазной эпитаксии на начальной стадии роста слоя ZnTe на подложке GaAs для уменьшения структурных дефектов и морфологических нарушений. В настоящей работе мы исследовали возможность улучшения качества пленок

ZnTe и квантовых ям CdZnTe/ZnTe на подложках GaAs (100), выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), при использовании затравочного аморфного слоя ZnTe с последующей его кристаллизацией. На пленках, полученных таким образом, была исследована зависимость катодоллюминесценции (КЛ) ZnTe от типа реконструкции ростовой поверхности.

Структуры выращивались на установке МПЭ "Катунь" после существенной доработки системы формирования молекулярных пучков и установки ионного манометра для контроля их эквивалентных давлений. Выращивание пленок проводили испарением элементов Zn, Cd и Te из отдельных источников. После удаления окислов с поверхности GaAs нагревом до температуры 550–580°C подложка охлаждалась до комнатной температуры и на нее напылялся аморфный затравочный слой ZnTe толщиной 10 нм. Этот слой нагревался до температуры 350–380°C в потоке молекул Te (или Zn) с эффективным давлением $(2-3) \cdot 10^{-7}$ Тор и выдерживался до полной его кристаллизации. Отжиг образцов без подачи на поверхность молекулярного пучка Te (или Zn) приводит к десорбции пленки до завершения процесса ее кристаллизации. Дальнейший рост структур осуществлялся при температуре 320–350°C и скорости роста 0.2 нм/с. Эпитаксия контролировалась с помощью дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ). Для сравнения выращивались также образцы без использования затравочного аморфного слоя. При этом методом ДОБЭ нам не удалось зафиксировать стадию псевдоморфного роста, возможно, по причине малой критической толщины (~ 1 нм). Выращенные структуры исследовались с помощью КЛ и рентгеновской дифрактометрии. Спектры КЛ регистрировались при температуре $T = 20-30$ К, энергии электронов $E_e = 3-30$ кэВ, плотности тока $j_e = 10^{-5}$ А/см². Рентгеновские измерения проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 по двухкристальной схеме. С помощью кристалла-монохроматора Si (111) из спектра острофокусной трубки с медным анодом выделялась характеристическая линия $\text{CuK}_{\alpha 1}$. Для улучшения углового разрешения радиус круга фокусировки дифрактометра был увеличен до 350 мм.

На рис. 1 проводится повременное сравнение картин ДОБЭ от поверхности образцов без (*a-d*) и с использованием аморфного буферного слоя (*e-h*). После срыва окислов картина ДОБЭ подложки GaAs (*a*) содержит относительно вытянутые рефлексы, что свидетельствует о монокристалличности подложки и о том, что поверхность близка к атомно-гладкой. С началом эпитаксии картина ДОБЭ (*b* и *c*) становится пятнистой. Это свойственно для трехмерного роста. Затем после первых 10 минут роста наблюдается постепенное улучшение структуры поверхности, что выражается в вытягивании рефлексов в полосы. Но даже на 20-й минуте роста (*d*), когда толщина пленки становится более 0.2 мкм, картина ДОБЭ все еще остается пятнистой.

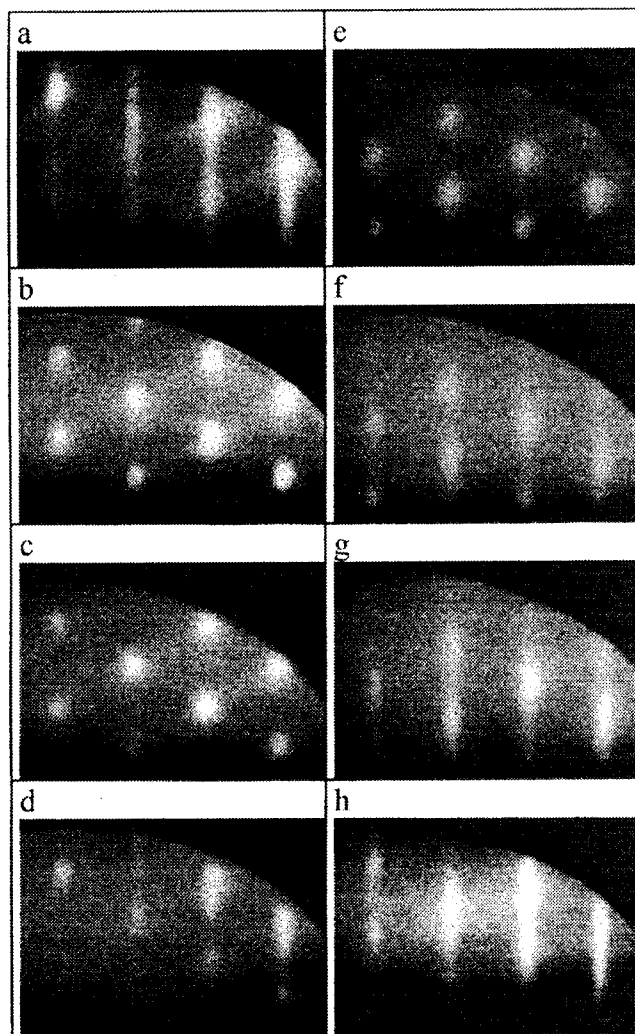


Рис. 1. Картины ДОБЭ от поверхностей подложки GaAs после удаления окислов перед началом эпитаксии (*a*) и пленок ZnTe без применения аморфного затравочного слоя ZnTe (*b-d*) и с его применением (*e-h*) в зависимости от времени, прошедшего от начала эпитаксии: 0 мин (после твердофазной кристаллизации затравочного слоя) (*e*); 4 мин (*b, f*); 9 мин (*e, g*); 12 мин (*h*); 20 мин (*d*).

Нанесение тонкого затравочного слоя ZnTe при комнатной температуре приводит к полному исчезновению дифракционных рефлексов, и картина ДОБЭ представляет собой однородную засветку экрана (фон диффузного рассеяния), что обусловлено аморфной структурой слоя. В процессе прогрева структуры формируются точечные рефлексы (*e*), которые с увеличением времени прогрева становятся более контрастными. При аккуратном проведении процедуры кристаллизации можно добиться формирования удлиненных рефлексов и появления признаков их слияния в стержни. Однако даже если этого не удастся сделать в процессе отжига затравочного слоя, то с началом эпитаксии (*f* и *g*) рефлексы значительно быстрее вытягиваются в штрихи по сравнению со случаем роста без аморфного слоя. Двумерный послойный

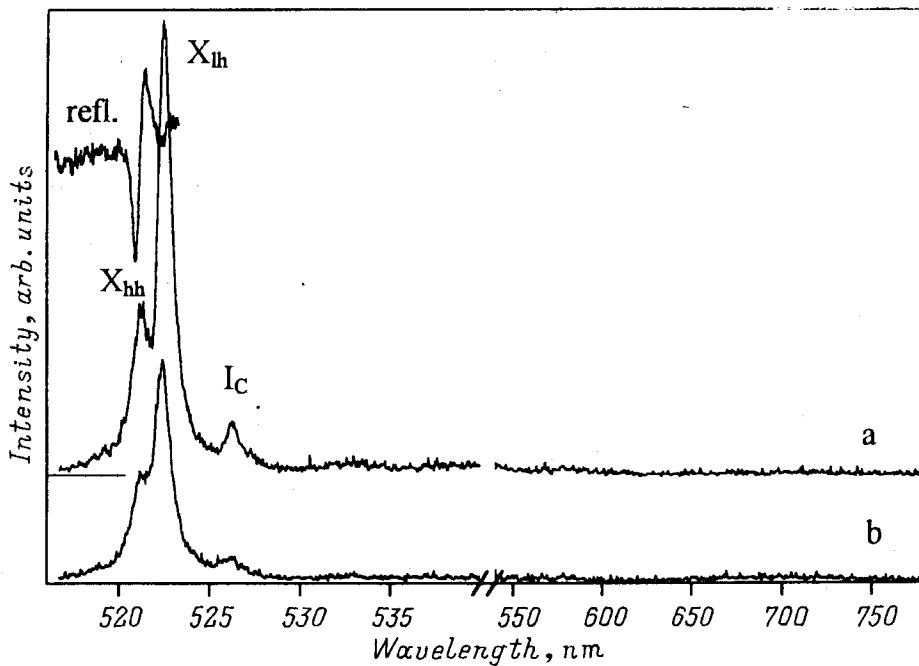


Рис. 2. Спектры КЛ при $E_e = 10$ кэВ, $T = 20$ К пленок ZnTe толщиной 1.5 мкм, выращенных с (a) и без (b) применения аморфного затравочного слоя. Кривая "refl." — спектр отражения пленки ZnTe с применением аморфного затравочного слоя.

рост начинается при толщине пленки ~ 30 нм, и уже к 12-й минуте роста (h) картина ДОБЭ показывает высокое структурное качество ростовой поверхности.

Измерение кривых качания подтверждает улучшение структуры пленок при использовании затравочного слоя. С учетом поправки на аппаратную функцию, которая вводилась с помощью сверточного алгоритма, значения полуширины кривых качания для пленок толщиной 2.5 мкм с затравочным и без затравочного слоя составили $116''$ и $200''$ соответственно.

На рис. 2 производится сравнение спектров КЛ эпитаксиальных пленок ZnTe толщиной 1.5 мкм, выращенных в одинаковых условиях, за исключением начальной стадии эпитаксии. Наиболее интенсивными в спектрах КЛ являются линии $\lambda = 521$ и 522.5 нм, соответствующие резонансам в спектре отражения. Мы приписываем их излучению свободных экситонов с тяжелой (X_{hh}) и легкой (X_{lh}) дырками соответственно. Полученное расщепление (7 мэВ) близко к наблюдаемому в [13] для аналогичной толщины пленки и объясняется упругим напряжением растяжения пленки из-за различия коэффициентов температурного расширения. Кроме того, в спектре присутствует линия I_c , которая наблюдалась в эпитаксиальных пленках ZnTe/GaAs, полученных различными способами [13], а также в облученных протонами объемных монокристаллах ZnTe [14], и связывалась с собственными дефектами.

Сравнение спектров показывает, что для образца, выращенного с применением аморфного затравочного слоя, наблюдаются более узкие линии экситонного излучения, и общая интенсивность излучения примерно в 2 раза

больше по сравнению с образцом, выращенным без аморфного затравочного слоя. С увеличением толщины эпитаксиального слоя до 3 мкм влияние затравочного слоя на КЛ уменьшается. Уменьшение же толщины эпитаксиального слоя до 0.2 мкм приводит к практически полному исчезновению КЛ даже для образцов, выращенных с использованием затравочного слоя, видимо, из-за сильного возрастания концентрации дефектов, компенсирующих рассогласования кристаллических решеток эпитаксиального слоя и подложки вблизи интерфейса.

Далее мы провели исследование КЛ эпитаксиальных слоев ZnTe, выращенных с применением затравочного слоя, в зависимости от отклонения элементного состава ростовой поверхности от стехиометрии во время эпитаксии. Избыток одного из исходных элементов определялся по типу реконструкции поверхности с помощью картины ДОБЭ. На рис. 3 представлены спектры КЛ при 30 кэВ пленок ZnTe толщиной 2.6 мкм с различной реконструкцией поверхности: (a) — (2×1) , соответствующей обогащению поверхности теллуром; (b) — $c(2 \times 2)$, соответствующей обогащению поверхности цинком; и (c) — $(2 \times 1) + c(2 \times 2)$, наиболее близкой к поверхности стехиометрического состава. Наряду с экситонным излучением в спектре КЛ присутствует длинноволновое излучение (линия "deep") через глубокие уровни. Это излучение приписывается рекомбинации носителей заряда на комплексах, содержащих собственные дефекты, и его наличие связывают со структурным несовершенством эпитаксиальной пленки [15]. Наблюдаемая структура линии deep обусловлена интерференцией излучения на толщине пленки. При уменьшении E_e от

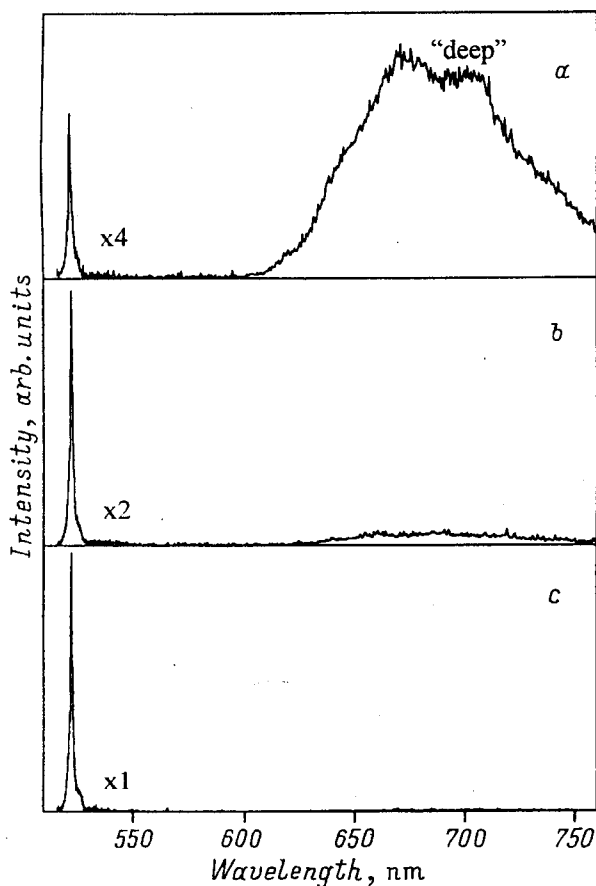


Рис. 3. Спектры КЛ при $E_e = 30$ кэВ, $T = 30$ К пленок ZnTe толщиной 2.6 мкм, выращенных с применением аморфного затравочного слоя при трех различных реконструкциях ростовой поверхности во время эпитаксии: (2 × 1), соответствующей обогащению поверхности Te (a); c(2 × 2), соответствующей обогащению Zn (b); (2 × 1) + c(2 × 2), соответствующей поверхности стехиометрического состава (c).

30 от 3 кэВ, а следовательно, и глубины возбуждения КЛ z_0 от 2.5 до 0.03 мкм интенсивность длинноволнового излучения значительно падает, что свидетельствует о сосредоточении соответствующих центров вблизи интерфейса ZnTe/GaAs.

Как следует из приведенных на рис. 3 спектров, поддержание поверхности стехиометричного состава во время эпитаксии приводит к получению пленки с наиболее интенсивным излучением в экситонной области спектра и самой слабой линией *deep*. Измеренное для этого случая соотношение эквивалентных давлений молекулярных пучков $p(\text{Te}_2)/p(\text{Zn})=2$ можно считать оптимальным при выращивании пленок ZnTe методом МПЭ.

Использование аморфного затравочного слоя ZnTe с последующей его твердофазной кристаллизацией перед началом эпитаксии позволило нам создать квантово-размерные структуры CdZnTe/ZnTe с высокой эффективностью излучения. На рис. 4 приведены спектры КЛ структуры, содержащей (по мере удаления от подложки)

кристаллизованный затравочный слой ZnTe, буферный слой ZnTe толщиной 1.5 мкм, три квантовые ямы (КЯ) $\text{Cd}_{0.12}\text{Zn}_{0.88}\text{Te}$ толщиной 8, 4 и 2 нм с барьерами ZnTe толщиной 30 нм и покровный слой ZnTe толщиной 5 нм. В спектре присутствуют интенсивные, хорошо разрешаемые линии излучения с максимумами $\lambda_{\text{max}} = 537, 547.4$ и 551.6 нм и полуширинами $\Delta \approx 9.6, 9.5$ и 7.7 мэВ, обусловленные излучением КЯ с ширинами 2, 4 и 8 нм соответственно. С увеличением E_e от 3 до 30 кэВ (z_0 от 0.03 до 2.5 мкм) увеличивается доля носителей, собираемая КЯ с толщиной 8 нм со стороны буферного слоя ZnTe. Это приводит к увеличению интенсивности излучения этой КЯ по сравнению с интенсивностью излучения остальных КЯ. При этом также увеличивается интенсивность излучения экситонов и глубоких центров буферного слоя ZnTe. Однако даже при $E_e = 30$ кэВ, когда структура возбуждается по всей своей толщине, включая наиболее дефектную область вблизи подложки GaAs, интенсивность экситонного и длинноволнового

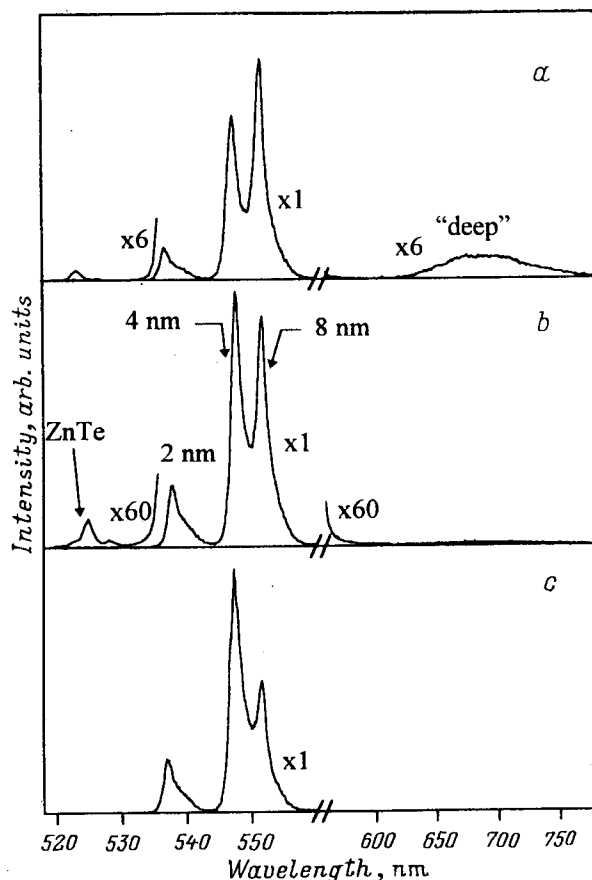


Рис. 4. Спектры КЛ структуры, содержащей (по мере удаления от подложки) кристаллизованный аморфный затравочный слой ZnTe, буферный слой ZnTe толщиной 1.5 мкм, три квантовые ямы (КЯ) $\text{Cd}_{0.12}\text{Zn}_{0.88}\text{Te}$ толщиной 8, 4 и 2 нм с барьерами ZnTe толщиной 30 нм и покровный слой ZnTe толщиной 5 нм, при $T = 20$ К, различных энергиях электронов и соответствующей глубине возбуждения: 30 кэВ, 2.5 мкм (a); 10 кэВ, 0.25 мкм (b); 3 кэВ, 0.03 мкм (c).

излучения буфера примерно на 2 порядка меньше интенсивности излучения КЯ. Это свидетельствует об эффективном сборе носителей в КЯ.

Таким образом, в данной работе показано, что использование аморфного затравочного слоя ZnTe с последующей его твердофазной кристаллизацией позволяет избежать образования трехмерных зародышей и достигнуть двумерного роста ZnTe на подложках GaAs уже на начальной стадии МПЭ. Это приводит к увеличению интенсивности экситонного излучения и уменьшению полуширины кривой качания образцов. Также исследована зависимость КЛ слоев ZnTe от соотношения потоков Zn и Te. Оптимальное соотношение эквивалентных давлений молекулярных пучков составило величину $p(\text{Te}_2)/p(\text{Zn})=2$. Оптимизация режимов эпитаксии позволяет создавать квантово-размерные структуры CdZnTe/ZnTe, эффективно излучающих в зеленой области.

Данная работа была выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 98-02-16890 и 96-15-96596) и МНТП "Физика твердотельных наноструктур" (грант № 97-2019).

Список литературы

- [1] С.М. Пинтус, С.И. Стенин, А.И. Торопов, Е.М. Труханов. Препринт 5-86 (Новосибирск, ИФП СО АН СССР, НГУ, 1986).
- [2] Ю.Б. Болховитянов, Ю.Д. Ваулин, А.К. Гутаковский, С.И. Пеннин, В.И. Юдаев. Изв. АН СССР. Сер. физ., **44**, 1238 (1980).
- [3] F. Kitagava, T. Mishima, K. Takahashi. J. Electrochem. Soc., **127**, 937 (1980).
- [4] J.P. Faurie, J. Reno, S. Sivananthan, I.K. Sou, X. Chu, M. Boukerche, P.S. Wijewarnasuriya. J. Vac. Sci. Technol. **B4**, 585 (1986).
- [5] Y. Hishida, H. Ishii, T. Toda, T. Niina. J. Cryst. Growth, **95**, 517 (1989).
- [6] T. Karasawa, K. Ohkava, T. Mitsuyu. J. Cryst. Growth, **95**, 547 (1989).
- [7] T. Karasawa, K. Ohkava, T. Mitsuyu. Appl. Phys. Lett., **54**, 117 (1989).
- [8] S. Nishi, H. Inomata, M. Akiyama, K. Kaminishi. Jap. J. Appl. Phys., **24**, 391 (1985).
- [9] Y. Fukuda, Y. Kohama. J. Cryst. Growth, **81**, 451 (1986).
- [10] H. Morçoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns. J. Appl. Phys., **76**, 1363 (1994).
- [11] J.N. Kuznia, M. Asif Khan, D.T. Olson, R. Kaplan, J. Freitas. J. Appl. Phys., **73**, 4700 (1993).
- [12] S. Nakamura. Jap. J. Appl. Phys., **30**, L1705 (1991).
- [13] G. Kudlek, J. Gutowski. J. Luminesc., **52**, 55 (1992).
- [14] В.И. Козловский, А.Б. Крыса. ФТТ, **35**, 3087 (1993).
- [15] Y. Biao, M. Azoulay, M.A. Georg, A. Burger, W.E. Collins, E. Siberman, C.-H. Su, M.E. Volz, F.R. Szofran, D.C. Gilles. J. Cryst. Growth, **138**, 219 (1994).

ZnTe epilayers and CdZnTe/ZnTe QWs grown by MBE on GaAs (100) substrates with use of solid-phase crystallization of seeded amorphous ZnTe layer

V.I. Kozlovsky, A.B. Krysa, Yu.G. Sadofyev, A.G. Turyansky

P.N. Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
117924 Moscow, Russia

Abstract Deposition of an amorphous seeded ZnTe layer with a thickness of 10 nm followed by its solid-phase crystallization has been used before beginning the molecular beam epitaxy of ZnTe layers on GaAs (100) substrates. RHEED patterns have proved that creation of three-dimensional formations does not occur and two-dimensional growth takes place during the early stage of epitaxy. Cathodoluminescence and X-ray measurements have evidenced in favor of higher quality of ZnTe layers grown with the amorphous seeded ZnTe layer. An effect of II/VI flow ratio on the cathodoluminescence of ZnTe layers has been investigated. An optimization of epitaxial regimes has allowed to grow high-efficiency green-emitting ZnCdTe/ZnTe quantum wells.

E-mail: vikoz@sgi.lpi.msk.su