

Слоистое строение пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$, выращенных газофазной эпитаксией из металлоорганических соединений на подложках $Cd_{0.92}Zn_{0.08}S$ (0001)

© В.П. Мартовицкий, В.И. Козловский[¶], П.И. Кузнецов*, Я.К. Скасырский, Г.Г. Якущева*

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,
141190 Фрязино, Россия

(Получена 25 апреля 2002 г. Принята к печати 15 мая 2002 г.)

Рентгенодифрактометрическим методом изучены структурные особенности пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$, выращенных парофазной эпитаксией из металлоорганических соединений на подложке $Cd_{0.92}Zn_{0.08}S$ (0001). Как для кубической, так и для гексагональной фаз подобраны асимметричные рефлексы, позволяющие не только надежно определять их присутствие в пленке, но и оценивать размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей и(или) колебания параметров решетки в плоскости срастания. Пленки $ZnSe$ преимущественно состоят из сдвойникованных прослоек кубической фазы толщиной 200–250 Å с небольшим содержанием гексагональной фазы. В пленках CdS , напротив, преобладает гексагональная фаза с небольшим числом прослоек кубической фазы. Толщина прослоек кубической фазы в $Zn_{1-x}Cd_xSe$ уменьшается, а концентрация гексагональной фазы растет при небольших значениях x с примерно равным развитием обеих фаз при $x = 0.15–0.20$.

1. Введение

Квантово-размерные структуры на основе $ZnSe$ с квантовыми ямами из $ZnCdSe$ были использованы для реализации первого инжекционного лазера, излучающего в зеленой области спектра [1]. Однако дальнейшие усилия по совершенствованию лазера данного типа натолкнулись на серьезную проблему деградации структур [2]. В качестве одного из путей решения данной проблемы было предложено использовать квантово-размерные структуры с гексагональной кристаллической решеткой (типа вюрцита) вместо использовавшихся ранее с кубической решеткой (типа сфалерита) [3,4]. Предполагается, что в структурах с гексагональной решеткой процессы образования дефектов типа „темных пятен“ идут медленнее из-за меньшего числа плоскостей легкого скольжения дислокаций в решетке по сравнению с более симметричной кубической решеткой. Первые работы по получению гексагональных структур проводились в основном с использованием совершенных подложек из соединений $A^{III}B^V$ ориентации (111) [4–10]. При росте в направлении [111] сфалерита гексагональная структура вюрцита отличается от кубической структуры сфалерита лишь взаимным расположением третьего слоя относительно первых двух. Поэтому в этом направлении рост гексагональной структуры на кубической подложке наиболее вероятен. С другой стороны, из-за слабого различия решеток в этом направлении следует ожидать образования дефектов упаковки и даже слоистого роста с чередованием кубических и гексагональных прослоек [11,12].

Другим подходом к получению гексагональных структур является рост на гексагональных подложках соединений $A^{II}B^{VI}$. В качестве таких подложек предлагалось использовать $ZnMgSSe$ [13,14] или недавно $CdSSe$ и $ZnCdS$ [15,16]. Для получения гексагональных гетероструктур предпочтительно использовать не базисную ориентацию подложки, поскольку при росте в направлении $\langle 0001 \rangle$, так же как и в направлении $\langle 111 \rangle$ в случае подложки с кубической структурой, различие между гексагональной и кубической модификациями мало. Однако для ряда применений, например в качестве активной среды лазерной электронно-лучевой трубки [17], необходимо сохранить симметрию выращенной структуры относительно нормали к подложке. В этом случае необходим рост на подложках с ориентацией, близкой к базисной. Предполагается, что и при базисной ориентации влияние структуры подложки на структуру пленки будет велико при послойном росте, когда атомы встраиваются предпочтительно в ступени роста.

Излучательные свойства гетероструктуры, а также их стабильность в процессе длительной эксплуатации прибора зависят от степени совершенства кристаллической структуры. Одним из эффективных методов исследования кристаллической структуры является рентгеновская дифрактометрия. Однако при исследовании пленок, выращенных в направлении $\langle 111 \rangle$ для кубической подложки или в направлении $\langle 0001 \rangle$ для гексагональной подложки, возникает проблема в определении микроструктуры этих пленок, поскольку межплоскостные расстояния в этих направлениях практически одинаковы для обеих модификаций кристаллической решетки. Наиболее простым способом разделения гексагональной фазы и кубической в одномерных вдоль поверхности пленках является ϕ -сканирование образца при неизменной геометрии расположения источника и счетчика

[¶] E-mail: viko@mail1.lebedev.ru
Факс: (095) 3340793

импульсов рентгеновского излучения [10]. При повороте образца на 360° для кубической структуры зависимость интенсивности сигнала датчика от угла поворота должна иметь 3 максимума, в то время как для гексагональной структуры — 6. Однако кубическая структура с двойниками поворота на 60° , расположенными рядом вдоль поверхности подложки, будет также давать шесть максимумов [10]. Аналогичный результат ожидается и в случае, если пленка состоит из двойниковых прослоек, чередующихся вдоль направления роста.

В настоящей работе методом рентгеновской дифрактометрии изучены структурные характеристики пленок ZnSe, CdSe и $Zn_{1-x}Cd_xSe$, выращенных методом газовой фазной эпитаксии из металлоорганических соединений (MOCVD) на подложках $Cd_{0.92}Zn_{0.08}S(0001)$. Показано, что пленки ZnSe состоят из двойниковых прослоек толщиной $200\text{--}250\text{ \AA}$ с кубической кристаллической структурой, разделенных тонкими прослойками гексагональной фазы, а пленки CdSe, напротив, сложены более толстыми ($300\text{--}400\text{ \AA}$) прослойками гексагональной фазы и тонкими прослойками одного из компонентов с кубической структурой. При увеличении x от 0 до 0.15 наблюдается уменьшение толщины прослоек с кубической фазой и увеличение прослоек с гексагональной фазой, а при $x > 0.2$ гексагональная фаза становится преобладающей.

2. Исследуемые пленки

Эпитаксиальные слои ZnSe, CdSe и $Zn_{1-x}Cd_xSe$ толщиной $0.5\text{--}1\text{ мкм}$ выращивались на подложках $Cd_{0.92}Zn_{0.08}S(0001)$ в горизонтальном кварцевом реакторе методом MOCVD при давлении водорода, близком к атмосферному. Несколько процессов роста были проведены на подложках GaAs с ориентацией (111) и (001) для сравнения. Кроме того, для сравнения было выращено несколько пленок CdS на подложках $Cd_{0.92}Zn_{0.08}S(0001)$. Для эпитаксии использовались металлоорганические соединения: диэтилцинк ($ZnEt_2$), диметилкадмий ($CdMe_2$), диэтилсульфид (Et_2S) и диметилселенид (Me_2Se). Рост проводился при небольшом избытке в газовой фазе элементов VI группы по отношению к элементам II группы и температурах подложки от 435 до 495°C . Для изготовления подложек использовались монокристаллы CdZnS диаметром 50 мм , выращенные из паровой фазы методом свободного роста [18]. Плотность малоугловых границ составляла $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$, а плотность дислокаций вне этих границ не превышала 10^4 см^{-2} . Из монокристаллов нарезались пластины с ориентацией (0001). Далее пластины шлифовались и полировались механически с постепенным уменьшением размера алмазного порошка, а затем травились в полирующем растворе $CrO_3/HCl/H_2O$. Перед началом эпитаксии подложки выдерживались 10 мин в потоке водорода при температуре роста для очистки поверхности от окислов.

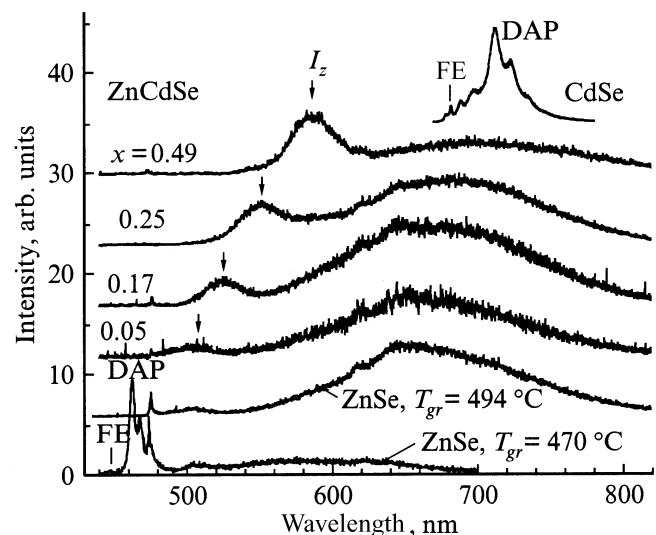


Рис. 1. Спектры низкотемпературной катодолуминесценции ZnSe, CdSe и $Zn_{1-x}Cd_xSe$ при разных значениях x . $T = 14\text{ К}$, энергия электронов 10 кэВ , плотность тока 0.1 мА/см^2 .

Пленки, выращенные на $CdZnS(0001)$, имели в основном гладкую поверхность с различными фигурами роста (по наблюдениям в оптическом микроскопе). В пленках ZnSe и $Zn_{1-x}Cd_xSe$ с малым содержанием кадмия, $x < 0.15$, большинство фигур роста имели форму трехгранной пирамиды. В пленках CdSe и $Zn_{1-x}Cd_xSe$ при $x > 0.2$ фигуры роста были в основном в виде остроконечных и усеченных шестигранных пирамид. В большинстве таких пленок, кроме того, на поверхности наблюдались ростовые дефекты в виде линий, часто имеющих тонкую структуру.

Исследуемые пленки ZnCdSe на подложках $CdZnS(0001)$ имели значительно более низкую интенсивность фото- и катодолуминесценции как при комнатной, так и при низкой температуре ($T = 14\text{ К}$) по сравнению с пленками того же состава, выращенными на подложках GaAs (001), и сопоставимую интенсивность люминесценции по сравнению с пленками, выращенными на подложках GaAs (111). Фотолуминесценция исследовалась при возбуждении импульсом N_2 -лазера типа ЛГ-21, мощность в импульсе 1.5 кВт . Катодолуминесценция (КЛ) наблюдалась при энергии электронов $3\text{--}30\text{ кэВ}$ и плотности тока от 0.1 мА/см^2 до 2 А/см^2 . Спектры низкотемпературной КЛ представлены на рис. 1. При низкой температуре роста ($T_{gr} = 470^\circ\text{C}$) в спектре КЛ пленки ZnSe наблюдаются линии излучения свободного экситона (FE) и донорно-акцепторных пар (DAP), присущие кубической модификации кристаллической решетки, и длинноволновое излучение в области $500\text{--}700\text{ нм}$, где можно выделить широкую линию с максимумом вблизи 510 нм . С увеличением температуры роста до $T_{gr} = 494^\circ\text{C}$ линии FE и DAP в спектре излучения пленки ZnSe исчезают, а линия с максимумом 510 нм становится более выраженной. Спектры излучения пленок ZnCdSe содержат две широкие полосы

излучения. Первая, более коротковолновая полоса (I_z) является аналогом линии с максимумом 510 нм в спектре высокотемпературной пленки ZnSe и сдвигается в длинноволновую сторону при увеличении параметра состава x , а вторая обусловлена рекомбинацией через глубокие уровни, образованные дефектами пленки. Мы предполагаем, что первая полоса излучения обусловлена рекомбинацией локализованных электрона и дырки, пространственно разнесенных из-за слоистой структуры исследуемых пленок ZnCdSe.

3. Методика рентгеновских исследований

Структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 с графитовым монохроматором в режимах как θ -, так и $(\theta-2\theta)$ -сканирования при различных азимутальных углах ϕ поворота образца вокруг нормали к ростовой поверхности. Для уменьшения размытия асимметричных рефлексов непосредственно перед исследуемым образцом устанавливалась дополнительная вертикальная щель 0.1 мм. В качестве репера для поиска и записи асимметричных рефлексов пленки использовались близко расположенные асимметричные рефлексы подложки с гексагональной структурой. Нам показалось явно недостаточным оценивать концентрации гексагональной и кубической фаз только лишь по сдвигам и уширениям рефлексов (220) или (440), как это было сделано в работах [19,20]. Для того чтобы уверенно констатировать присутствие и структурное совершенство той или иной фазы в пленке, мы проанализировали все возможные рефлексы, которые могут быть использованы для отдельного определения фаз в геометрии на отражение рентгеновских лучей от исследуемой поверхности. Из-за сильного поглощения рентгеновских лучей в этой геометрии могут наблюдаться только такие рефлексы, у которых величина брэгговского угла превышает угол наклона отражающей плоскости к ростовой поверхности.

На рис. 2 приведены фрагменты полярных сеток Болдырева для направления $\langle 111 \rangle$ кубической структуры и направления $\langle 0001 \rangle$ гексагональной структуры, где показаны нормали к плоскостям, рефлексы от которых могут реально наблюдаться в геометрии на отражение в пленках $Zn_{1-x}Cd_xSe$ при использовании излучения меди. На этой сетке каждая из concentрических окружностей, начиная с самой малой, соответствует отклонению в 10° от нормали $[111]$ кубической фазы или $[0001]$ гексагональной фазы. Угловое расстояние между соседними прямыми линиями на сетке Болдырева равно 30° . Поскольку в дифрактометре ДРОН-2.0 могут быть зарегистрированы отражения только от вертикально расположенных плоскостей (или от плоскостей, близких к вертикальным), нормали к этим плоскостям должны располагаться на горизонтальной прямой. Вращение образца вокруг $[111]$ позволяет последовательно вывести на горизонтальную прямую нормаль к любой возможной

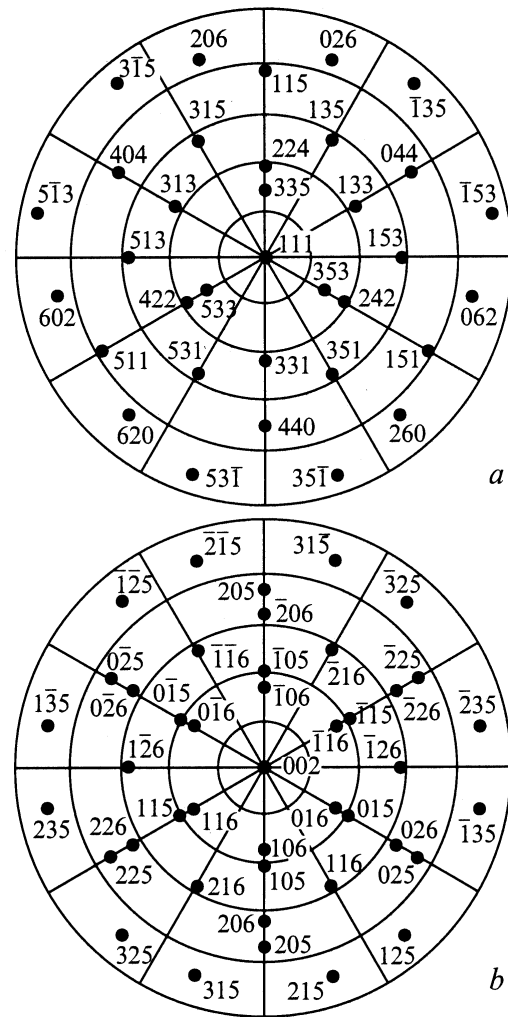


Рис. 2. Гномостереографические проекции ZnSe в виде полярных сеток Болдырева кубической фазы вдоль $[111]$, состоящей из двух сдвойникованных компонентов, (a) и гексагональной фазы вдоль $[002]$ (b). Показаны нормали только к таким плоскостям, рефлексы от которых могут быть записаны в геометрии на отражение при использовании излучения меди.

отражающей плоскости кристалла. Используются индексы нормалей к плоскостям гексагональной структуры в четырехиндексной установке $\{hkil\}$, три из которых приведены на рис. 2 — $\{hkl\}$. Принадлежность исследуемого рефлекса к кубической или гексагональной фазе определялась при одновременном удовлетворении двух условий: 1) совпадение максимума рефлекса в режиме $(\theta-2\theta)$ -сканирования с расчетным значением для той или иной фазы и 2) близость экспериментального значения угла асимметрии отражающей плоскости к расчетной величине. Небольшие расхождения между расчетным и экспериментальными значениями угла наклона отражающей плоскости ($\sim 0.1^\circ$) могут возникать из-за тетрагонального искажения пленки вследствие различия параметров решеток и коэффициентов термического расширения пленки и подложки.

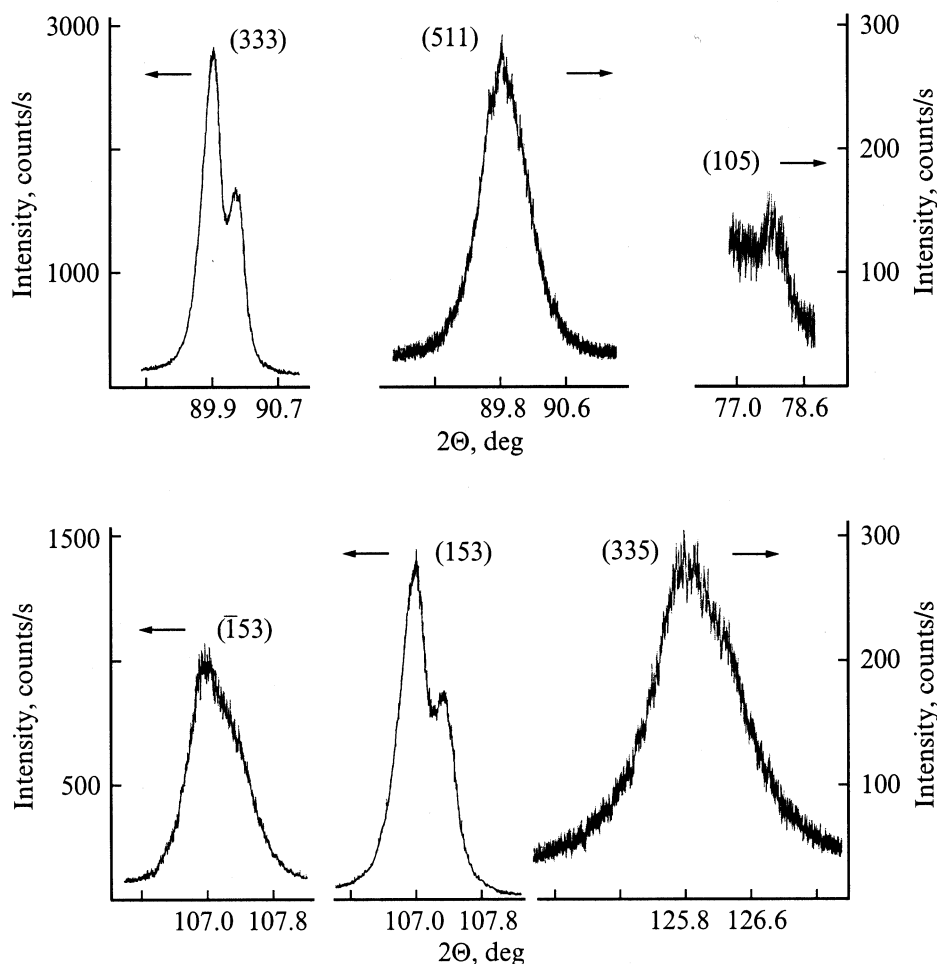


Рис. 3. Дифракционные профили симметричного рефлекса (333), асимметричных рефлексов (511), (153), ($\bar{1}53$) и (335) кубической фазы и слабого рефлекса (105) гексагональной фазы пленки ZnSe (образец 737).

Наши предварительные результаты показали, что рефлексы от пленок $Zn_{1-x}Cd_xSe$ со структурой сфалерита sdвойникованы и соответствуют повороту решеток двойниковых компонентов друг относительно друга на 60° (или 180°) вокруг [111]. Это означает, что если в монокристаллической пленке при ее вращении на 360° вокруг [111] каждая система асимметричных рефлексов должна появляться 3 раза, то в sdвойникованной структуре эта же система рефлексов будет появляться 6 раз. В результате, например, когда в вертикальное (отражающее) положение выставляется плоскость (511), одновременно с ней в вертикальном положении будет находиться и плоскость (440) другого двойникового компонента. После поворота структуры на 60° в отражающем положении будут находиться плоскости (440) первого компонента и (511) — второго. Однако при этом существует единственная система плоскостей {153} с углом асимметрии 28.56° , которая для каждого компонента повторяется через 60° , т.е. только для этой системы асимметричных рефлексов оба двойниковых компонента отражают рентгеновские лучи как единый монокристалл, аналогично случаю симметричного ре-

флекса (333). В последнем случае одновременно должны находиться в отражающем положении и тонкие прослойки гексагональной фазы. Заметим, что существует еще одна система рефлексов $\{\bar{1}53\}$ с углом наклона к [111] в 46.91° , для которой одновременно выполняются дифракционные условия только одного из двойниковых компонентов.

4. Результаты рентгеновских исследований

На рис. 3 приведены рефлексы, записанные в режиме $(\theta-2\theta)$ -сканирования от пленки ZnSe, полученной при повышенной температуре роста ($T_{gr} = 495^\circ C$). Хорошо видно уширение асимметричного рефлекса (511) пленки со структурой сфалерита по сравнению с симметричным рефлексом (333). Заметим, что угловые положения этих рефлексов практически одинаковы, отчего различие в уширениях рефлексов наиболее наглядно. Максимум рефлекса (511) сдвинут на 0.1° в сторону меньших углов из-за тетрагонального сжатия пленки вдоль направле-

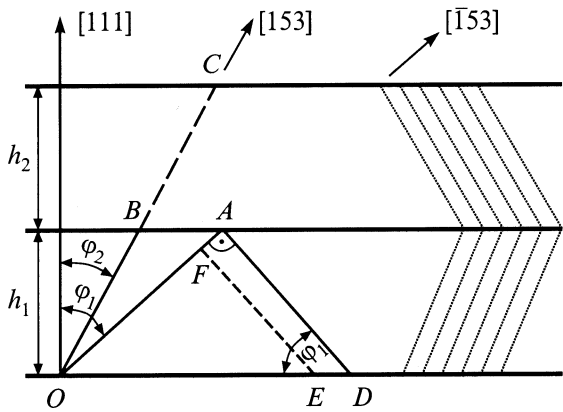


Рис. 4. Увеличение длины когерентного рассеяния рентгеновских лучей на общем рефлексе (153) для двух двойниковых компонентов (OC) по сравнению с длиной OA для рефлекса ($\bar{1}53$), на котором отражен только один из двойниковых компонентов.

ния [111]. Это тетрагональное сжатие частично вызвано большим коэффициентом температурного расширения пленки ZnSe по сравнению с подложкой [21], а также частичной компенсацией несоответствия в параметрах решетки пленки и подложки в плоскости срастания за счет упругой деформации. При том же угловом положении ϕ наблюдается рефлекс (440) примерно такой же интенсивности и той же степени размытости. После поворота образца на 60° вокруг нормали к ростовой поверхности наблюдается еще одна пара размытых рефлексов (511) и (440). Обнаруживается также небольшой по интенсивности рефлекс (105) от фрагментов пленки с гексагональной структурой.

Полученные результаты позволяют предположить слоистое строение пленок ZnSe, состоящих из чередующихся двойниковых прослоек кубической фазы и тонких прослоек с гексагональной структурой. Действительно, при росте кубической пленки вдоль [111] нарастание гексагональной прослойки с нечетным числом атомных слоев переводит последующий фрагмент с кубической структурой в двойниковое положение по сравнению с фрагментом структуры, выросшим до гексагональной прослойки [22]. Толщины этих прослоек могут быть оценены из уширения рефлексов, если это уширение обусловлено малыми размерами области когерентного рассеяния (ОКР). Однако на пленках с ориентацией (001), как для $A^{III}B^V$ [23,24], так и для $A^{II}B^VI$ [25], было показано, что главной причиной уширения рефлексов в пленках, вращенных при больших значениях параметров несоответствия кристаллических решеток пленки и подложки, является существование микронапряжений на границе срастания пленка-подложка, вызванных неоднородным распределением дефектов вдоль двух ортогональных направлений [110] и $[1\bar{1}0]$. Это распределение сильно зависит от направления разориентации подложки от точной кристаллографической плоскости (001).

Для оценки вкладов в уширение асимметричных рефлексов как конечной толщины прослоек (h) каждого из двойниковых компонентов, так и колебаний параметра решетки пленки в плоскости срастания с подложкой нами были прописаны профили рефлексов с различными углами асимметрии отражающих плоскостей. На рис. 4 схематически представлен участок пленки, содержащей два двойниковых компонента толщиной h_1 и h_2 , разделенных одним атомным слоем с гексагональной структурой. Из простых геометрических соотношений видно, что при угле асимметрии $\phi = \phi_1$, толщине двойниковой прослойки h_1 и направлении вектора дифракции вдоль линии OA область когерентного рассеяния рентгеновских лучей составляет $L = h_1 / \cos \phi_1$. Тогда уширение рефлекса $\beta(2\theta)$, определяемое конечными размерами ОКР, находится по формуле [26]

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda}{L \cos(\theta)} = \frac{\lambda \cos(\phi_1)}{h_1 \cos(\theta)}, \quad (1)$$

где $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ — длина волны рентгеновского излучения. Из формулы видно, что уширение должно возрастать с уменьшением угла ϕ . Противоположная картина уширения рефлексов должна наблюдаться, если основной причиной уширения являются микронапряжения в плоскости срастания пленка-подложка. Из простых геометрических соотношений на рис. 4 видно, что изменение вектора OD в плоскости (111) на величину ED приводит к изменению вектора OA вдоль направления дифракции на величину AF , т.е. пропорционально синусу угла наклона ϕ отражающей плоскости. В этом случае уширение рефлексов должно возрастать с ростом угла асимметрии отражающих плоскостей.

На рис. 3 приведены также профили рефлексов ($\bar{1}53$), (153) и (335) с углами асимметрии 46.91 , 28.56 и 14.42° соответственно. Хотя рефлекс (153) имеет меньший угол асимметрии по сравнению с рефлексом ($\bar{1}53$) при том же самом значении величины брэгговского угла, в отражающем положении находятся оба двойниковых компонента, как указывалось нами выше в разд. 3. Поэтому размер ОКР должен быть равным как минимум величине отрезка OC на рис. 4, которая более чем в 1.5 раза превышает величину отрезка OA , если считать толщины двойниковых прослоек h_1 и h_2 примерно равными. Если прослойки гексагональной фазы между всеми двойниками не превышают одного атомного слоя, то в таком случае вся толщина пленки на рефлексе (153) будет отражать рентгеновские лучи как единый монокристалл. Таким образом, малая ширина обших для двух двойниковых компонентов симметричного рефлекса (333) и асимметричного рефлекса (153), а также существенное уширение других асимметричных рефлексов, возрастающее с уменьшением угла асимметрии, позволяют сделать вывод о решающем вкладе в уширение асимметричных рефлексов пленок ZnSe малой толщины прослоек с кубической структурой. По формуле (1) можно оценить толщину этих прослоек. Подставляя экспериментальные значения $\beta(2\theta) = 0.49^\circ$

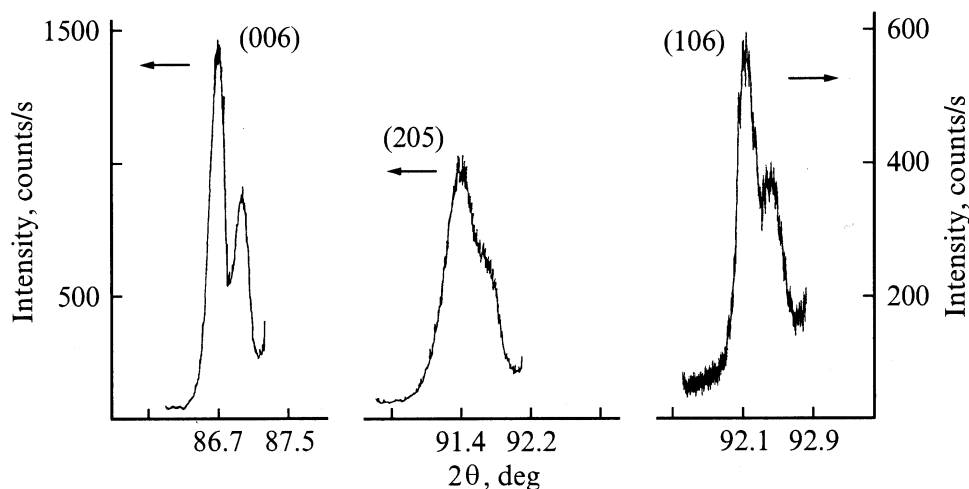


Рис. 5. Дифракционные профили симметричного рефлекса (006) и асимметричных рефлексов (205) ($\varphi = 37^\circ$) и (106) ($\varphi = 17.44^\circ$) пленки CdS, в которой отсутствует слоистое строение, определяемое рентгеновским дифракционным методом.

для рефлекса (511) с углами $\theta = 44.9^\circ$ и $\varphi = 38.94^\circ$, получаем оценку $h = 200 \text{ \AA}$. Примерно та же толщина прослоек получается при использовании величин физического уширения рефлексов ($\bar{1}53$) и (353), тогда как на общем для двойников рефлексе (153) с $\beta(2\theta) = 0.20^\circ$, $\theta = 53.5^\circ$ и $\varphi = 28.56^\circ$ получаем оценку $h_{(153)} = 650 \text{ \AA}$. Последнее значение более чем втрое превышает толщину отдельных двойниковых прослоек, что хорошо согласуется с малым процентом гексагональной фазы в пленке.

Сравнение дифракционных рефлексов пленок ZnSe, полученных при более низких температурах выращивания, показало, что сначала исчезает пик от гексагональной фазы пленки с одновременным небольшим уменьшением уширения рефлексов (511) и (440). При дальнейшем снижении температуры роста до $T_{gr} = 440^\circ\text{C}$ происходит уширение кривых качения всех рефлексов пленки и (2–3)-кратное преобладание интенсивностей от рефлексов одного из двойниковых компонентов по сравнению с другим.

На рис. 5 приведены профили рефлексов (006), (205) и (106) пленки CdS, выращенной на подложке $Cd_{0.92}Zn_{0.08}S$. В этой пленке не наблюдается слоистого строения, уширяющего асимметричные рефлексы, т.е. если пленка и состоит из прослоек, то их средняя толщина превышает 1000 \AA . В этом случае уширение асимметричных рефлексов зависит только от колебания параметров решетки в плоскости срастания и пропорционально синусу угла наклона отражающей плоскости к поверхности роста. Поэтому рефлекс (106) с малым углом наклона $\varphi = 17.44^\circ$ относительно базисной плоскости (0001) уширен значительно меньше, чем рефлекс (205) с большим углом наклона $\varphi = 37.01^\circ$. Такое поведение наблюдалось ранее как в пленках $A^{III}B^V$ [23,24], так и в пленках $A^{II}B^{VI}$ [25]. По величине физического уширения $\beta(2\theta) = 0.28^\circ$ рефлекса (205)

можно оценить величину колебания параметра решетки пленки в плоскости срастания:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\beta(2\theta)}{4 \operatorname{tg} \theta \sin \varphi}. \quad (2)$$

Величина составляет $2.1 \cdot 10^{-3}$. При этом общее различие между релаксированным параметром решетки пленки CdS (4.1458 \AA) и параметром решетки подложки $Cd_{0.92}Zn_{0.08}S$ (4.1245 \AA) в плоскости срастания составляет $\Delta a_0/a_0 = 5.2 \cdot 10^{-3}$. Часть этого несоответствия ($1.6 \cdot 10^{-3}$) снимается за счет упругой деформации пленки, в результате чего отношение параметров решетки в пленке $c/a = 1.6254$ больше, чем в подложке ($c/a = 1/6186$).

На рис. 6 приведены профили двух асимметричных рефлексов гексагональной фазы пленки CdSe, выращенной на подложке $Cd_{0.92}Zn_{0.08}S$ (0001). Примерно равные ширины рефлексов (205) и (106) с углами асимметрии 37° и 17.4° соответственно, а также присутствие слабого рефлекса (331) от кубической фазы CdSe позволяют считать, что в данной пленке присутствуют одновременно как слоистое строение с чередованием толстых прослоек гексагональной фазы с тонкими прослойками кубической, так и колебания параметров решетки пленки в плоскости срастания. Отметим, что рефлекс гексагональной фазы (205) пленки CdSe менее уширен, чем близкий к нему по величине брэгговского угла рефлекс (511) кубической фазы пленки ZnSe на рис.3. Таким образом, в пленках CdSe наблюдается больший размер ОКР вдоль направления (001), который может быть оценен из полуширин наблюдаемых асимметричных рефлексов величиной $350\text{--}400 \text{ \AA}$. Симметричный рефлекс (006) пленки CdSe имеет такой же профиль, как и рефлекс пленки ZnSe с разделением $K_{\alpha 1}\text{--}K_{\alpha 2}$ -дублета, но максимум сдвинут в сторону меньших углов из-за большего зна-

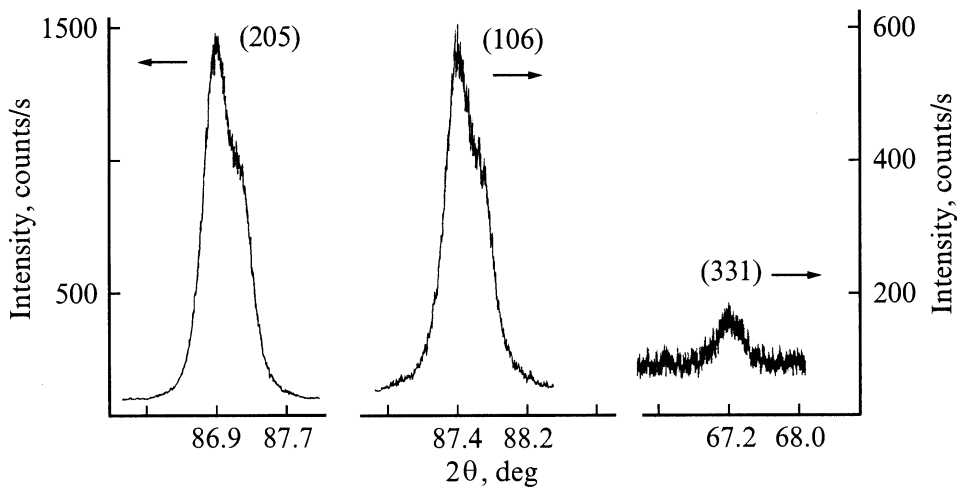


Рис. 6. Дифракционные профили асимметричных рефлексов (205) и (106) гексагональной фазы и рефлекса (331) кубической фазы пленки CdSe. Примерно равная ширина первых двух рефлексов и присутствие кубической фазы свидетельствуют о вкладе в уширение рефлексов как слоистого строения пленки, так и колебания параметра решетки в плоскости срастания.

чения параметра решетки. Интересно, что, несмотря на существенно большее различие в параметрах решетки в системе CdSe–Cd_{0.92}Zn_{0.08}S ($\Delta a_0/a_0 = 4.48\%$) по сравнению с системой CdS–Cd_{0.92}Zn_{0.08}S ($\Delta a_0/a_0 = 0.52\%$), величина тетрагонального искажения пленок CdS и CdSe из-за упругой деформации примерно одинакова. Еще одной особенностью пленки CdSe является преобладание в ней прослоек кубической фазы только одного из двух двойниковых компонентов. Это позволяет предполагать упорядоченный рост гексагональных прослоек с преобладанием в них четного числа мономолекулярных слоев, поскольку в противном случае статистически должны были бы наблюдаться оба двойника с примерно равными интенсивностями.

Изучение структурных особенностей пленок Zn_{1-x}Cd_xSe показало, что процент гексагональной фазы при $0 < x < 0.15$ возрастает значительно быстрее, чем процент кубической фазы, в диапазоне составов $0.5 < x < 1$. При этом закономерно уменьшается ширина прослоек основной фазы. Например, в пленке с 5% кадмия размер ОКР кубической фазы уменьшается примерно вдвое по сравнению с пленками чистого ZnSe. Одновременно с этим наблюдается небольшое ухудшение структуры пленки, проявляющееся в уширении кривых качания пленки и существенном уменьшении интенсивности большеугловых рефлексов. Для составов с $x = 0.15-0.2$ рост пленок происходит с равновероятным образованием прослоек как кубической, так и гексагональной фаз. Точно определить значение x на данных подложках представляется сложным из-за наложения пика гексагональной фазы пленки на пик подложки. Следует отметить, что положение структурного перехода сфалерит–вюрцит в монокристаллах Zn_xCd_{1-x}Se наблюдалось при $x = 0.3-0.5$ [27], а в системе Zn_{1-x}Mg_xSe — при $x = 0.18-0.19$ [28]. Некоторый сдвиг фазового перехода в сторону меньших значений x в наших эпи-

таксиальных пленках по сравнению с монокристаллами связан, по-видимому, с более низкими температурами роста пленок и влиянием структуры подложки.

5. Заключение

В настоящей работе разработан рентгенодифрактометрический метод определения концентраций кубической и гексагональной фаз в пленках Zn_{1-x}Cd_xSe, а также оценки толщины прослоек и величины микронапряжений по анализу уширений сразу нескольких асимметричных рефлексов. Установлено, что во всем диапазоне составов при выращивании пленок ZnCdSe методом MOCVD присутствуют прослойки обеих фаз. В чистом ZnSe преобладает кубическая структура из двойниковых прослоек, тогда как в чистом CdSe — гексагональная структура с кубическими прослойками одного из двойниковых компонентов. Равновероятный рост прослоек обеих фаз реализуется при $x = 0.15-0.2$. Приведены также профили рефлексов пленки CdS, в которой не наблюдается слоевого строения, определяемого данным методом.

Слоистое строение пленок ZnCdSe, вероятно, приводит к пространственному разделению носителей заряда, что может являться причиной слабой люминесценции этих пленок. Требуются дополнительные исследования влияния слоистости пленок на их оптические характеристики.

Данная работа была выполнена при поддержке комплексной программы Президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“, федеральной программой „Физика твердотельных наноструктур“, программой „Ведущие научные школы“ (грант № 00-15-96624), научной программой „НАТО за Мир“ (грант № SfP974355) и РФФИ (грант № 01-02-16409).

Список литературы

- [1] M.A. Haase, J. Qiu, J.M. DePuydt, H. Cheng. Appl. Phys. Lett., **59**, 1272 (1991).
- [2] S. Itoh, K. Nakano, A. Ishibashi. J. Cryst. Growth, **214/215**, 1035 (2000).
- [3] M.C. Tamargo, L. Zeng, W. Lin, S. Guo, Y.Y. Luo. In: *Proc. 2nd Int. Symp. Blue Laser and Light Emitting Diodes*, Chiba, 1998 (Ohmsha, Tokyo, 1998) p. 703.
- [4] A. Jia, T. Furushima, M. Kobayashi, Y. Kato, M. Shimotomai, A. Yoshikawa, K. Takahashi. J. Cryst. Growth, **214/215**, 1085 (2000).
- [5] Y. Endoh, Y. Kawakami, T. Taguchi, A. Hiraki. Jap. J. Appl. Phys., **27**, L2199 (1988).
- [6] M.P. Halsall, J.E. Nicholls, J.J. Davies, P.J. Wright, B. Cockayne. Surf. Sci., **228**, 41 (1990).
- [7] D.R.T. Zahn, G. Kudlek, U. Rossow, A. Hoffmann, I. Broser, W. Richter. Adv. Mater. Opt. Electron., **3**, 11 (1994).
- [8] M. Hetterich, S. Petillon, W. Petri, A. Dinger, M. Grun, C. Klingshirn. J. Cryst. Growth, **159**, 81 (1996).
- [9] I.V. Bradley, J.P. Creasey, K.P. O'Donnell. J. Cryst. Growth, **184/185**, 728 (1998).
- [10] H. Umeya, K. Kitamura, A. Jia, M. Shimotomai, Y. Kato, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, K. Takahashi. J. Cryst. Growth, **214/215**, 192 (2000).
- [11] N. Matsumura, J. Ueda, J. Saraie. Jap. J. Appl. Phys., **39**, L1026 (2000).
- [12] B.V. Novikov, N.R. Grigorieva, R.V. Grigoriev, B.A. Kazenkov, G. Wagner, R. Schwabe, J. Lenzner. Phys. St. Sol. (b), **229**, 69 (2002).
- [13] W. Lin, M.C. Tamargo, J. Steiner, H.-Yi. Wei, W. Sarney, L. Salamanca-Riba, B.J. Fitzpatrick. J. Cryst. Growth, **212**, 83 (2000).
- [14] W. Lin, M.C. Tamargo, H.Y. Wei, W. Sarney, L. Salamanca-Riba, B.J. Fitzpatrick. J. Vac. Sci. Technol. B, **18**, 1711 (2000).
- [15] V.I. Kozlovsky, V.P. Martovitsky, Ya.K. Skasyrsky, Yu.G. Sadofyev, A.G. Turyansky. Phys. St. Sol. (b), **229**, 63 (2002).
- [16] В.И. Козловский, Я.К. Скасырский, П.И. Кузнецов, В.А. Житов, Г.Г. Якушева. Кр. сообщ. по физики ФИАН, № 1, 29 ((2002).
- [17] В.Н. Уласюк. Квантоскопы (М., Радио и связь, 1988).
- [18] А.А. Давыдов, В.Н. Ермолов, С.В. Неустроев, Л.П. Павлова. Неорг. матер., **28**, 42 (1992).
- [19] Н.Р. Григорьева, Р.В. Григорьев, Е.П. Денисов, Б.А. Казенков, Б.В. Новиков, Д.Л. Федоров. ФТТ, **42**, 1570 (2000).
- [20] Е.П. Денисов, А.Г. Арешкин, Д.Л. Федоров, С.Г. Конников. ФТТ, **39**, 49 (1997).
- [21] *Акустические кристаллы*. Справочник, под ред. М.П. Шаскольской (М., Наука, 1982).
- [22] Н.В. Белов. *Структура ионных кристаллов и металлических фаз* (М., Изд-во АН СССР, 1947).
- [23] B.R. Bennet, J. Del Alamo. Appl. Phys. Lett., **58**, 2979 (1991).
- [24] R.S. Goldman, H.H. Wieder, K.L. Kavanagh. Appl. Phys. Lett., **67**, 344 (1995).
- [25] X.B. Zhang, S.K. Hark. J. Cryst. Growth, **234**, 373 (2002).
- [26] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Б.А. Скаков. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (М., Металлургия, 1970).
- [27] A.S. Nasibov, P.V. Shapkin, Yu.V. Korostelin, J.A. Vlasov, L.S. Maslov, D.L. Fedorov. Sol. St. Commun., **78**, 521 (1991).
- [28] F. Firszt, A. Cichos, P. Dziuzewslid, T.J. Faike, M. Hietschold, J. Lenzner, S. Legowsld, H. Meczynska, W. Paszkowicz. Sol. St. Commun., **108**, 367 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

Layer structure of $Zn_{1-x}Cd_xSe$ films grown by metal-organic vapour-phase epitaxy on $Cd_{0.92}Zn_{0.08}S(0001)$ substrates

V.P. Martovitskii, V.I. Kozlovsky, P.I. Kuznetsov*, Ya.K. Skasyrsky, G.G. Yakushcheva*

P.N. Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

* Institute of Radioengineering and Electronics,
Russian Academy of Sciences,
141190 Fryazino, Russia