

УДК 621.315.592

© 1991

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОК (111) CdTe, ПОЛУЧЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИЕЙ НА (100) GaAs

*Е. А. Милохин, С. А. Дворецкий, В. В. Калинин,
В. Д. Кузьмин, Ю. Г. Сидоров, И. В. Сабина*

Исследованы низкотемпературные (6 К) спектры фотолюминесценции пленок (111) CdTe, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке (100) GaAs при температурах подложки во время роста от 230 до 360 °С. Проведено сопоставление структуры спектров с технологическими параметрами.

Эпитаксиальные структуры CdTe/GaAs привлекают внимание исследователей с точки зрения получения подложек для дальнейшего роста на них пленок CdHgTe и сверхрешеток HgTe/CdTe, применяемых для изготовления эффективных ИК-фотоприемников, а также для роста на них гетероструктур и сверхрешеток типа CdTe/ZnTe. Кроме этого, ввиду большого рассогласования постоянных кристаллических решеток CdTe и GaAs, представляет интерес исследование механизмов сопряжения кристаллических решеток, что также интенсивно изучается в настоящее время. В ряде работ были получены пленки (111) CdTe на подложках (100) GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и исследованы их свойства с помощью фотолюминесценции (ФЛ) [1, 2], просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [3] и масс-спектроскопии вторичных ионов (ВИМС) [4]. Для таких пленок, как правило, характерно наличие большого количества микродвойников, параллельных границе раздела пленка—подложка, и высокая плотность дислокаций несоответствия [5].

В настоящей работе сообщается о росте пленок (111) CdTe на подложке (100) GaAs, исследовании спектров их ФЛ и проводится анализ влияния некоторых технологических параметров и структурных свойств на спектры ФЛ.

Пленки (111) CdTe/(100) GaAs получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии в однокамерной установке типа «Ангара», оснащенной пятиступенным манипулятором, дифрактометром быстрых электронов ($E=20$ кэВ) и источниками молекулярных пучков типа ячеек Кнудсена. Источники загружались кристаллическим CdTe чистоты 99.9999 %, полученным методом движущегося нагревателя из растворов—расплавов на основе теллура. Как правило, на поверхности такого источника CdTe имеются выделения Te. Подложка перед загрузкой в камеру проходила стандартную химическую обработку и перед началом роста прогревалась в вакууме при температуре 580 °С для удаления поверхностного окисла, что контролировалось по картине дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Температура роста варьировалась от 200 до 360 °С. Скорость роста 0.7 мкм/ч. Толщина пленок 2—6 мкм.

Спектры ФЛ измерялись при температуре 6 К на двойном монохроматоре с разрешением не хуже 0.01 нм. Образцы находились в парах гелия в криостате, который позволял поддерживать температуру с точностью

лучше 0.1 К. Прием сигнала осуществлялся ФЭУ-130, работающим в режиме счета фотонов.

Спектры ФЛ пленок, выращенных при низких температурах (около 200 °С), характеризуются большой шириной экситонных линий (3 мэВ) и низкой интенсивностью излучения, что указывает на высокую плотность структурных дефектов в них (рис. 1, а). Эти данные подтверждаются результатами измерения полуширины кривой качания рентгеновского отражения, которая достигала 6.5', а также результатами, полученными методом ПЭМ, из которых следует, что данные образцы имеют высокую плотность микродвойников. При увеличении температуры роста до 315 °С ширина линий ФЛ резко уменьшается и достигает в лучших образцах

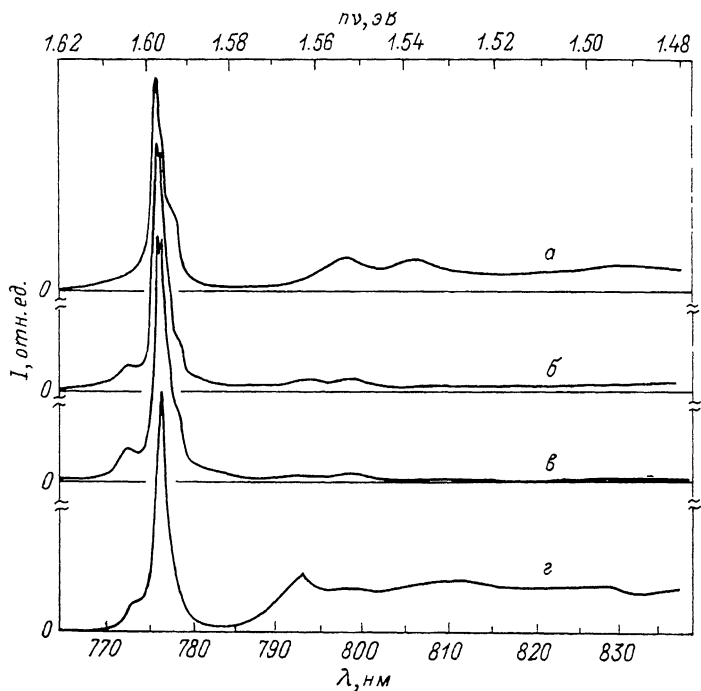


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пленок (111) CdTe на подложке (100) GaAs (6 К). Температура подложки во время роста: а — 230, б — 280, в — 315, г — 360 °С.

0.5 мэВ, что определяется только температурным уширением (рис. 1, б, в). Интенсивность линий возрастает в 20—50 раз. Исследование структурного совершенства показало, что в пленках, выращенных в таких условиях, уменьшается полуширина кривой качания до 1.5—2' и резко падает плотность микродвойников (на 2—3 порядка). Дальнейший подъем температуры подложки приводит к уширению экситонных линий (рис. 1, г).

На картине ДБЭ в процессе роста при низкой температуре видны вытянутые рефлексy от пленки (111) CdTe и дополнительные рефлексy от микродвойников. По мере роста рефлексy от пленки сокращаются, что указывает на огрубление ее поверхности. При увеличении температуры роста рефлексy от пленки вытягиваются в тяжи, перпендикулярные тени от образца. Это соответствует росту более гладких пленок. Оптимальная картина наблюдается при температурах подложки около 315 °С.

Исследование спектров ФЛ, картины ДБЭ при росте пленок, а также данные рентгеновских исследований по полуширине кривых качания и ПЭМ по плотности микродвойников показывают, что оптимальным температурным интервалом для роста пленок высокого совершенства (111) CdTe на подложках (100) GaAs является диапазон 280—315 °С.

Типичный спектр ФЛ пленки, выращенной при оптимальных температурах, показан на рис. 2, а. В спектре доминируют линии излучения, раф-

положенные в области 1.60—1.58 эВ, которые обусловлены излучательной рекомбинацией свободных и связанных экситонов. В области спектра 1.58—1.54 эВ лежат двухэлектронные переходы (ТЕТ), фоновые повторения экситонных линий ($(A^0, X) - LO$) и слабая в нашем случае полоса рекомбинации донорно-акцепторных пар (DAP) [6, 7]. В экситонной области спектра хорошо различимы линии излучательной рекомбинации свободного экситона с нижней (X_{n-1}) и верхней поляритонных ветвей (X_{np}) и первого возбужденного состояния (X_{n-2}). В этой же области ниже по энергии лежат линии рекомбинации экситонов, связанных на примесях (экситонно-примесные комплексы (ЭПК)): донорные ЭПК (D^0, X) и акцепторные ЭПК (A^0, X). За слабые пики, расположенные между (D^0, X) и (A^0, X), ответ-

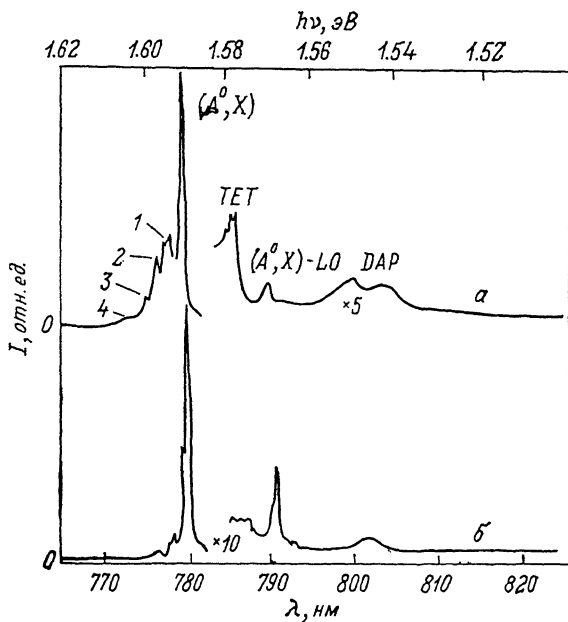


Рис. 2. Низкотемпературные (6 К) спектры фотолюминесценции пленки, выращенной при температуре 315 °С (а), и материала источника (б).

1 — (D^0, X), 2 — X_{n-1} , 3 — X_{np} , 4 — X_{n-2} .

ственны экситоны, связанные на заряженных донорах, и переходы электронов с донорных уровней в валентную зону. В спектрах пленок, выращенных при температурах, отличных от оптимальной, как правило, отсутствует или плохо различима верхняя поляритонная ветвь. Нами не обнаружено сдвига линий от их положений в объемном материале, что говорит о снятии напряжений в пленках толщиной 2 мкм. Аналогичные спектры получены некоторыми группами исследователей для пленок теллурида кадмия, выращенных на согласованной по постоянной кристаллической решетке с пленкой подложке InSb [8, 6, 9].

В ряде работ авторы примесную чистоту CdTe оценивают по отношению интенсивностей экситонной люминесценции к полосе DAP. Хотя эта характеристика и не является показательной из-за того, что линии экситонной люминесценции и полоса DAP по-разному зависят от уровня возбуждения (экситоны растут суперлинейно, а DAP — линейно), тем не менее ее можно использовать как оценочную величину. Для лучших наших пленок отношение DAP к самой интенсивной линии связанного экситона составляло величину порядка 0.02, что находится на уровне лучших пленок CdTe, полученных другими авторами [1, 2]. Отношение интенсивности линий свободного и связанного экситонов иногда достигает значения 0.5. Все эти данные говорят о малой концентрации остаточных примесей в образцах. Сравнение спектров ФЛ пленок (рис. 2, а) и объемного материала ис-

точника (рис. 2, б) показывает, что не происходит эквивалентного переноса примеси из источника в пленку (наблюдаются различные линии экситонов, связанных на примесях).

На рис. 3 показан спектр образца № 10, выращенного из свежезагруженного источника. Видно, что заметно возросла интенсивность полосы DAP и появилась новая линия 1.5855 эВ. На этом же рисунке приведены

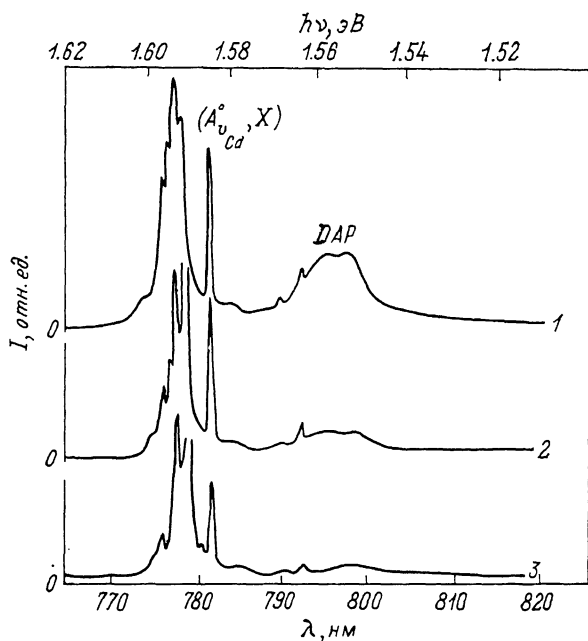


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции образцов № 10 (1), № 14 (2) и № 15 (3), выращенных из свежезагруженного источника. $T=6$ К.

спектры образцов № 14 и 15, которые выращены из того же источника в последующих опытах. Заметно, что по мере увеличения времени работы источника интенсивности полосы DAP и линии 1.5855 эВ уменьшаются. Известно, что испарение CdTe происходит конгруэнтно, т. е. соотношение компонентов пара соответствует их соотношению в материале источника.

Зависимость отношения интенсивностей полосы DAP к линии X_{n-1} от температуры подложки во время роста

№ образца	Температура роста, °C	Отношение $I(DAP)/I(X_{n-1})$
3	230	0.287
2	280	0.070
1	315	0.043
16	360	0.253

Поскольку в нашем случае свежезагруженный источник имеет некоторый избыток Te, то он дает молекулярный поток, обогащенный Te_2 . Это может приводить к росту материала с повышенной концентрацией вакансий Cd. По мере использования источника состав пара приближается к стехиометрическому, поэтому концентрация вакансий кадмия должна уменьшаться в выращиваемых пленках. Наблюдаемое уменьшение интенсивности линии 1.5855 эВ и полосы DAP в пленках, выращенных в последующих опытах

из свежезагруженного источника, можно объяснить, по-видимому, образованием структурных дефектов на основе вакансий кадмия. Авторы работ [6, 9] связывают эту линию с экситоном, связанным на точечном структурном дефекте. Наше рассмотрение указывает, что этот структурный дефект должен включать в себя вакансию кадмия. Следовательно, с помощью измерения спектров фотолуминесценции можно говорить о стехиометрии потоков при выращивании чистого материала.

Анализируя интенсивность полосы ДАР в пленках, выращенных при различных температурах (см. таблицу), следует заметить, что наименьшая ее интенсивность наблюдается при температурах роста 315°C . Из этого факта и проведенных ранее рассмотрений можно утверждать, что при температуре 315°C выращиваемый материал наиболее близок к стехиометрическому.

Идентификация химической природы мелких донорных примесей с энергией ионизации около 15 мэВ по спектрам излучения донорных ЭПК затруднена из-за маленького различия в энергиях локализации экситонов на таких центрах. При исследовании методом ВИМС химического состава пленок CdTe на подложке GaAs [4, 10] указывалось на наличие диффузии элементов подложки, в частности Ga, в пленку. Так как Ga в CdTe является донором, то при подъеме температуры роста естественно ожидать увеличения диффузии Ga и, как следствие, возрастания интенсивности пика экситона, связанного на этом доноре. Однако такой зависимости для какой-нибудь линии донорных ЭПК обнаружить не удалось. При изучении химического состава пленок с помощью ЛАММА не обнаружено Ga как на их поверхности, так и в объеме. Таким образом, при исследовании нашими методами наличия галлия в пленках теллурида кадмия не выявлено.

В спектрах некоторых образцов отсутствуют или слабо выражены линии акцепторных ЭПК, в то время как в спектрах пленок, выращенных при оптимальных условиях, эти линии ярко выражены, что характерно для высокосовершенных кристаллов CdTe. Сопоставление спектров ФЛ и данных ПЭМ показывает, что при росте концентрации двойниковых ламелей и дислокаций падает интенсивность линий (A^0 , X) с одновременным ослаблением интенсивности всего спектра. Падение интенсивности линий (A^0 , X) связано, по-видимому, с геттерированием некоторых акцепторных примесей на границах двойников, а ослабление всего спектра — с ухудшением структурного совершенства пленок. При ширине двойников около 10 нм (что порядка экситонного радиуса) рекомбинационное излучение почти полностью затухает.

У всех пленок была измерена полуширина кривых качания рентгеновского отражения, которая менялась от $1.5'$ до $6.5'$. Однако эта характеристика является интегральной по толщине пленки и в нее дает вклад нарушенный слой на границе с подложкой. В методе ФЛ при возбуждении выше запрещенной зоны получают информацию только от приповерхностной области 100 нм , т. е. от той области, структурное совершенство которой наиболее важно с точки зрения последующего эпитаксиального наращивания фоточувствительных слоев. Исходя из этого, интересно проследить изменения спектра в зависимости от полуширины кривой качания в соответствующих пленках. Мы провели сравнение полуширины кривой качания рентгеновского отражения некоторых образцов и отношения интенсивностей линии (A^0 , X) к их фоновому повторению. Оказалось, что с уменьшением полуширины кривой качания относительная интенсивность фоновое повторение линии растет. Таким образом, имеется возможность качественной оценки кристаллического совершенства слоев CdTe из спектроскопических измерений.

Таким образом, с помощью фотолюминесценции проведено исследование пленок (111) CdTe, полученных молекулярно-лучевой эпитаксией на подложках (100) GaAs при различных температурах роста. Найдены оптимальные условия получения пленок высокого структурного совершенства с малой концентрацией примесей. Определен температурный интервал ($280—315^{\circ}\text{C}$) для роста высокосовершенных пленок теллурида кадмия. Эти данные согласуются с оптимальными условиями, полученными методами ДБЭ, ПЭМ и рентгеновской дифракции. У пленок, выращенных при оптимальных условиях, в спектрах доминируют экситонные линии. Отчетливо различимы переходы с нижней и верхней поляритонных ветвей и первого возбужденного состояния свободного экситона. Найдено, что линия 1.5855 эВ связана со структурным дефектом, который включает в себя вакансию кадмия. Установлено, что повышение плотности микродвойников

и дислокаций приводит к исчезновению линии (A^0 , X), что может быть связано с геттерированием примесей на структурных несовершенствах.

Список литературы

- [1] Srinisava R., Panish M. B., Temkin H. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 20. P. 1441—1443.
- [2] Donald E., Cooper, Bajaj J., Newman P. R. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 86. P. 544—551.
- [3] Brown P. D., Hails J. E., Russel G. J., Woods J. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 86. P. 511—515.
- [4] Wagner B. K., Oakes J. D., Summers C. J. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 86. P. 296—302.
- [5] Дворецкий С. А., Карасев В. Ю., Киселев Н. А., Сабинина И. В., Сидоров Ю. Г., Стенин С. И. // ДАН СССР. 1989.
- [6] Feng Z. C., Mascarenhas A., Choyke W. J. // J. of Luminescence. 1986. V. 35. P. 329—341.
- [7] Molva E., Pautrat J. L., Saminadayar K., Milshberg G., Magnea N. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 6. P. 3344—3354.
- [8] Feng Z. C., Mascarenhas A. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 1. P. 24—25.
- [9] Feng Z. C., Burke M. G., Choyke W. J. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 2. P. 128—130.
- [10] Korenstein R., MacLeod B. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 86. P. 382—385.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Москва

Поступило в Редакцию
26 апреля 1990 г.
В окончательной редакции
12 октября 1990 г.