Молекулярно-пучковая эпитаксия короткопериодных сверхрешеток ZnSSe/CdSe для применения в многопереходных солнечных элементах А^{III}B^V/A^{II}B^{VI}

© С.В. Сорокин[¶], С.В. Гронин, И.В. Седова, Г.В. Климко, Е.А. Европейцев, М.В. Байдакова, А.А. Ситникова, А.А. Торопов, С.В. Иванов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 декабря 2014 г. Принята к печати 25 декабря 2014 г.)

Представлены результаты по выращиванию методом молекулярно-пучковой эпитаксии короткопериодных переменно-напряженных сверхрешеток (СР) $\text{ZnS}_x \text{Se}_{1-x}/\text{CdSe}$ с эффективным значением ширины запрещенной зоны в диапазоне $E_g \approx 2.5-2.7$ эВ, псевдоморфных подложкам GaAs (001). Регистрация осцилляций интенсивности отраженного пучка в дифракции быстрых отраженных электронов использовалась для *in situ* контроля параметров сверхрешеток. Разработан метод определения параметров сверхрешеток (составы и толщины отдельных слоев сверхрешеток) на основе совместного анализа выращенных структур методами низкотемпературной фотолюминесценции и рентгеновской дифрактометрии. Сверхрешетки ZnS_xSe_{1-x}/CdSe продемонстрировали параметры, близкие к расчетным значениям, и низкую плотность структурных дефектов при толщине ~ 300 нм, существенно превышающей критическую для объемных слоев $A^{II}B^{VI}$, обладающих таким же рассогласованием постоянной решетки.

1. Введение

В последние годы развитие технологии молекулярнопучковой эпитаксии (МПЭ) широкозонных полупроводников А^{II}В^{VI} было направлено главным образом на разработку излучателей зеленого [1-5] и зеленожелтого [6] спектральных диапазонов (лазерных [1,2,6] и светодиодных [3] конвертеров, лазеров с накачкой электронным пучком [4,5]). Также возобновились исследования по разработке и созданию зелено-желтых лазерных диодов на основе Ве-содержащих соединений А^{II}В^{VI}. В частности, в [7] сообщалось о получении непрерывного зеленого ЛД ($\lambda = 536$ нм) на основе квантовой ямы (КЯ) BeZnCdSe с выходной мощностью свыше 50 мВт и кпд $\approx 3.6\%$, что сопоставимо с лучшими результатами, достигнутыми за 15-летний период исследований лазерных диодов ($\lambda = 532 \, \text{нм}$) на основе квантовых ям InGaN [8], однако примерно в 5 раз превосходит последние по величине пороговой плотности тока (0.85 вместо 4.5 кА/см²). Еще одним перспективным направлением применения наногетероструктур А^{II}В^{VI}, изорешеточных GaAs, является их использование для улучшения параметров многопереходных солнечных элементов (СЭ) на основе Ge-A^{III}B^V [9]. Согласно проведенным оценкам [10], добавление к существующим 3-переходным СЭ на основе полупроводников группы А^{III}В^V псевдоморфного каскада на основе широкозонных соединений группы А^{II}В^{VI} может привести к заметному, до нескольких процентов, увеличению эффективности СЭ в результате оптимизации фотоэлектрического преобразования коротковолновой части спектра солнечного излучения. Возможным материалом для изготовления такого широкозонного каскада являются согласованные с GaAs по постоянной кристаллической решетки

короткопериодные сверхрешетки (СР) $ZnS_xSe_{1-x}/CdSe$, ширина запрещенной зоны которых может варьироваться путем модификации состава и толщин переменнонапряженных барьеров (ZnS_xSe_{1-x} , деформации растяжения) и ям (CdSe, деформации сжатия). Необходимым условием реализации эффективных СЭ с использованием переходов на основе таких структур $A^{II}B^{VI}$ является разработка технологии, позволяющей изготавливать структурно-совершенные CP $ZnS_xSe_{1-x}/CdSe$ в максимально широком диапазоне значений ширины запрещенной зоны при фиксированной постоянной решетки.

В настоящей работе представлены результаты по разработке технологии выращивания короткопериодных СР ZnS_xSe_{1-x}/CdSe с $E_g \approx 2.5-2.6$ эВ методом МПЭ, а также результаты структурных и фотолюминесцентных исследований таких СР.

2. Эксперимент

Серия структур с короткопериодными СР типа $ZnS_xSe_{1-x}/CdSe$ (x = 0.3-0.45) была выращена методом МПЭ псевдоморфно на подложках GaAs (001) с использованием буферного слоя GaAs в двухреакторной установке МПЭ (SemiTEq, Caнкт-Петербург) при температуре эпитаксии $T \approx 250^{\circ}$ С. Для управления потоком Se использовался клапанный источник Se с высокотемпературным разложителем (Veeco, CША), а в качестве источника серы использовалось соединение ZnS с высокой температурой испарения, которое помимо серы обеспечивало еще и дополнительный поток Zn. Элементарные Cd и Zn испарялись из эффузионных ячеек, выходная апертура которых находилась при повышенной температуре по сравнению с объемом

[¶] E-mail: sorokin@beam.ioffe.ru



Рис. 1. Схематическая зонная диаграмма исследуемых гетероструктур с короткопериодными CP ZnS_xSe_{1-x} (x = 0.3 - 0.45)/(1.2-1.8) MC-CdSe.

(hot-lip). Для минимизации плотности дефектов упаковки (ДУ) в структуре инициация роста ZnSe на GaAs осуществлялась в режиме низкотемпературной эпитаксии с повышенной миграцией атомов, позволяющем снизить плотность ДУ в структурах $A^{II}B^{VI}$ до уровня менее ~ 10^5 см⁻² [11].

Реализация короткопериодных СР ZnS_xSe_{1-x}/CdSe c $E_{g} \approx 2.5 - 2.6$ эВ, согласованных по постоянной решетки с GaAs, предъявляет высокие требования к точности контроля как интенсивности потоков элементов, так и температуры эпитаксиального роста из-за сильной зависимости коэффициентов встраивания основных элементов (Zn, S, Se) от условий МПЭ [12-14]. Схематическая зонная диаграмма выращиваемых структур представлена на рис. 1. Исследуемые структуры содержали 50 периодов CP CdSe/ZnSSe, расширенную квантовую яму (КЯ) ZnSe толщиной 6 нм со вставкой квантовых точек (КТ) CdSe, за которой следовали еще 90 периодов СР. Введение в структуру слоя КТ CdSe номинальной толщиной ($w_{CdSe}^{QD} \approx 2.8-3.0 \text{ MC}$), расположенного в центре расширенной КЯ ZnSe, вызвано как необходимостью исследования оптического качества таких СР и минизонного транспорта носителей в них, так и использования его для контроля толщин слоев CdSe в CP. Кроме того, наличие эффективно излучающей области в середине СР позволяет использовать фотолюминесцентный микроскоп (ФЛМ) для оценки структурного качества и плотности протяженных дефектов в А^{II}В^{VI} структуре. Содержание серы в барьерных слоях СР варьировалось в диапазоне x = 0.3 - 0.45, номинальная толщина CdSe ям — в диапазоне 1.2–1.8 монослоев (МС).

В исследуемых структурах оценка номинальной толщины слоев CdSe в CP (w_{CdSe}^{SL}) производилась посредством пересчета их времени осаждения на основе данных по номинальной толщине слоя KT CdSe/ZnSe ($w_{CdSe}^{QD} \approx 2.8-3.0$ MC), выращиваемого в том же технологическом процессе при неизменных условиях МПЭ. Номинальная толщина w_{CdSe}^{QD} определялась по зависимости энергии пика фотолюминесценции (ФЛ) при

 $T = 77 \,\mathrm{K}$ от толщины слоя CdSe, показанной на рис. 2. Данная зависимость получена как на основе анализа спектров низкотемпературной ФЛ для выращенных ранее многочисленных серий наноструктур CdSe/ZnSe с различной w_{CdSe}^{QD} [15] в сопоставлении с данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [16] и рентгеновской дифракции (РД) [17], так и с использованием результатов других групп, опубликованных в литературе [18–22]. Определив толщину слоев CdSe в CP $w_{\mathrm{CdSe}}^{\mathrm{SL}}$, далее, при условии отсутствия релаксации напряжений в структуре, из Θ -2 Θ дифракционной кривой можно однозначно определить толщину барьеров ZnS_xSe_{1-x} (из периода CP) и содержание S в них (по положению "0"-пика CP).

При выборе толщин и составов слоев, образующих СР, необходимо приравнять среднюю постоянную решетки СР к постоянной решетки подложки a_s (GaAs), что при учете различия упругих свойств образующих СР слоев приводит к следующему выражению для СР



Рис. 2. Зависимость положения максимумов в спектре ФЛ при 77 К для наноструктур CdSe/ZnSe с одиночными вставками CdSe от номинальной толщины слоя CdSe (w) по данным различных работ: (\bullet) и (\blacktriangle) — данные для структур, выращенных в режимах эпитаксии с повышенной миграцией (ЭПМ) и МПЭ соответственно [15–17], (\diamondsuit) — данные работы [18], (\Box) — [19], (∇) — [20], (\circ) — [21], (\blacksquare) — [22].

(1)

$$ZnS_{x}Se_{1-x} (d_{ZnSSe}^{SL})/CdSe(w_{CdSe}^{SL}) [23]:$$

$$a_{SL} = \frac{a_{ZnSSe}d_{ZnSSe}^{SL}G_{ZnSSe} + a_{CdSe}w_{CdSe}^{SL}G_{CdSe}}{d_{ZnSSe}^{SL}G_{ZnSSe} + w_{CdSe}^{SL}G_{CdSe}} = a_{S} = a_{GaAs},$$

где a_{ZnSe} , a_{CdSe} — постоянные решеток для объемных (ненапряженных) ZnSSe и CdSe слоев соответственно, а G_{ZnSSe} и G_{CdSe} — модули сдвига составляющих слоев CP, причем при эпитаксии на подложках с ориентацией (001) $G_i = 2(c_{11}^i + 2c_{12}^i)(1 - c_{12}^i/c_{11}^i)$ [23]. Необходимо отметить, что в формуле (1) d_{ZnSSe}^{SL} и w_{CdSe}^{SL} — это толщины соответствующих ненапряженных слоев CP.

Оптимальными для МПЭ слоев ZnSSe являются условия на поверхности роста, близкие к единичному стехиометрическому соотношению $(VI/II \sim 1)$ [14] контролируемые наблюдению и по смешанной (2×1) Se& $c(2 \times 2)$ Zn реконструкции поверхности методом ДБОЭ. В этих условиях реалистичными с точки зрения рассогласования постоянной решетки с GaAs (~2%) и технологически реализуемыми являются структуры с $x \approx 0.3 - 0.45$. Более высокие значения xприведут или к необходимости уменьшения и без того низкой $T_{\rm S} \approx 250^{\circ} {\rm C}$, которая определяется коэффициентом встраивания серы в условиях VI/II ≈ 1 [12], или к использованию при выращивании слоев ZnS_xSe_{1-x} условий сильного обогащения поверхности атомами Zn при 250°С, что может привести к повышенной концентрации собственных дефектов — глубоких центров.

Калибровка состава барьерных слоев СР (ZnS_xSe_{1-x}) производилась на начальной стадии гетероэпитаксиального роста по различию скоростей осаждения ZnSe (v_{ZnSe}) из элементарных источников Zn и Se в Zn-обогащенных условиях и ZnS_xSe_{1-x} (v_{ZnSSe}), выращиваемого в условиях VI/II ≈ 1 из ZnS при том же потоке Se, измеряемых из осцилляций интенсивности отраженного электронного пучка в ДБОЭ. В том случае состав выращиваемого слоя $ZnS_x Se_{1-x}$ оценивался по формуле $x = (v_{ZnSSe} - v_{ZnSe})/v_{ZnSSe}$. Следует подчеркнуть, что *in situ* оценка состава слоя $\text{ZnS}_{x}\text{Se}_{1-x}$ толщиной ~ 0.7 мкм, выполненная из анализа осцилляций отраженного луча в ДБЭО ($x \approx 0.35$), хорошо совпала с результатами ex situ измерений методами электронно-зондового микроанализа (x = 0.37) и низкотемпературной ФЛ $(E_{\rm PL}(77\,{\rm K}) = 3.026\,{\rm B}, x \approx 0.4).$

Таким образом, можно сформулировать основные особенности МПЭ короткопериодных CP типа ZnS_xSe_{1-x} (x = 0.3-0.45)/(1.2–1.8) MC–CdSe:

— проведение процесса при минимально возможной температуре подложки ($T_{\rm S} \approx 250^{\circ} {\rm C}$), что связано с сильной температурной зависимостью коэффициента встраивания серы [12];

— рост слоев ZnS_xSe_{1-x} в условиях, близких к стехиометрическим на поверхности роста (VI/II \approx 1) или в условиях незначительного обогащения поверхности роста атомами цинка, причем элементарный источник Zn не используется.

Измерения спектров ФЛ проводились при возбуждении лазером (CUBE, COHERENT Inc.) на длине волны $\lambda_{exc} = 404$ нм и регистрировались при помощи ССD-камеры PIXES 265E. Для экспресс-оценки плотности протяженных дефектов в выращенных структурах методом фотолюминесцентной микроскопии использовался микроскоп ЛЮМАМ ПМ11. Рентгенодифракционные (РД) кривые (в $\Theta - 2\Theta$ режиме сканирования) измерялись на дифрактометре D8 Discover (Bruker-AXS, Германия) в параллельной геометрии пучка рентгеновского излучения. Источником излучения мощностью 6 кВт служила трубка с вращающимся медным анодом ($\lambda = 0.15406$ нм), монохроматизация излучения обеспечивалась использованием 4-кратного Ge (220) монохроматора. Исследования структурных свойств СР методом ПЭМ в геометрии поперечного сечения выполнялись на микроскопе Philips EM-420 (Нидерланды). Состав объемных слоев ZnSSe дополнительно оценивался методом электронно-зондового микроанализа на установке Camebax Microbeam (Франция).

3. Результаты и обсуждение

Как уже отмечалось, основными условиями выбора конструкции СР являлись близость средней постоянной решетки СР к постоянной решетки GaAs (см. выражение (1)) и достижение максимально широкого диапазона значений ширины запрещенной зоны. Сверху величина E_g ограничивается шириной запрещенной зоны твердого раствора ZnSSe, параметр решетки которого совпадает с GaAs (~ 2.7 эВ при 300 K). В этом случае толщины слоев CdSe равны нулю. Нижнее ограничение связано с превышением порога пластичности слоев, составляющих СР, или всей СР в целом при превышении критической толщины псевдоморфного роста.

Параметры, используемые при расчете конструкции СР, приведены в табл. 1. Расчеты показывают, что условию изопериодичности с подложкой GaAs удовлетворяют, в частности, СР типа 4 MC-ZnS_{0.4}Se_{0.6}/ 1.3 MC-CdSe и 5 MC-ZnS_{0 4}Se_{0 6}/1.55 MC-CdSe. При выращивании барьерных слоев ZnS_xSe_{1-x} в СР для получения заданной толщины мы исходили из скорости осаждения, полученной на этапе калибровки по осцилляциям ДБОЭ. Параметры тестовых структур, заданных и реально достигнутых, сведены в табл. 2. Содержание S в барьерных слоях СР для структуры 1-397 ($x \sim 0.3$) было изначально запланировано меньшим, чем требуется для полной компенсации напряжений сжатия, индуцируемых слоями CdSe, с целью понизить эффективную ширину запрещенной зоны СР (E_g^{eff}) . При этом можно ожидать отсутствия релаксации напряжений в такой структуре, учитывая относительно малую толщину структуры (~ 300 нм) и большее значение критической толщины (h_{cr}) в переменно-напряженных СР по сравнению с объемными слоями с тем же рассогласованием постоянных решетки [25].

| Соединение | $a_0, \mathrm{\AA}$ | $c_{12} (10^{10}\Pi \mathrm{a})$ | $c_{12} (10^{10}\Pi \mathrm{a})$ | $\alpha_T (10^{-6} { m K}^{-1})$ |
|------------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| GaAs | 5.6533 | 11.88 | 5.38 | 6.03 |
| ZnSe | 5.6692 | 8.57 | 5.07 | 7.8 |
| ZnS | 5.4102 | 10.2 | 6.46 | 6.71 |
| CdSe | 6.077 | 6.67 | 4.63 | 4.2* |

Таблица 1. Параметры, используемые при расчете конструкции CP $ZnS_xSe_{1-x}/CdSe$, изопериодичных к GaAs [24]

Примечание. *Оценка сделана на основе сравнения величин для соединения ZnS в кристаллических структурах вюрцита и цинковой обманки.

Таблица 2. Параметры тестовых структур, включающих СР ZnS_xSe_{1-x}/CdSe

| Номер структуры | Планируемая конструкция СР | <i>T</i> _{SL} , Å (расчет) | T _{SL} , Å (XRD) | $w_{ m CdSe}^{ m SL}$, MC | $d_{\mathrm{ZnSSe}}^{\mathrm{SL}},$ MC | <i>x</i> (осц.) | x(XRD) |
|--------------------|--|--|------------------------------|----------------------------|--|-----------------|--------|
| 1-371 | 4 MC-ZnS _{0.4} Se _{0.6} /1.3 MC-CdSe | 15.3 | 16.0 | 1.3 | 4.3 | 0.35 | 0.34 |
| 1-397 | 5 MC-ZnS _{0.3} Se _{0.7} /1.5 MC-CdSe | 18.7 | 20.0 | 16.3 | 5.3 | | 0.27 |



Рис. 3. Спектры ФЛ, измеренные в исследуемых образцах с короткопериодными CP ZnSSe/CdSe при температурах 77 и 300 К.

На рис. 3 показаны спектры ФЛ для обеих структур, измеренные при энергии кванта возбуждающего света, превышающей ширину запрещенной зоны СР. При криогенной температуре (77 К) для обеих структур наблюдаются пики ФЛ из СР и КЯ, при этом излучение из КЯ доминирует. При повышении температуры пик ФЛ из СР становится пренебрежимо мал, что может быть объяснено термической активацией транспорта фотовозбужденных носителей вдоль оси роста СР и их захватом в расширенную КЯ [26]. Детальные результаты оптических исследований будут опубликованы в отдельной статье.

Оценка номинальной толщины CdSe KT в расширенной KЯ ZnSe согласно зависимости на рис. 2, выполненная по положению пика ФЛ KT при 77 K (рис. 3) (структура 1-371: $E_{\rm PL}(77 K) \approx 2.39$ эВ), дала значение $w_{\rm CdSe}^{QD} \approx 2.8$ MC ($t_{\rm epi} = 20.5$ с), что позволяет определить

толщину слоев CdSe в CP $w_{CdSe}^{SL} = 1.3 \text{ MC} (t_{epi} = 9.5 \text{ c}).$ Для структуры 1-397 $w_{CdSe}^{QD} \approx 3.05 \text{ MC} (t_{epi} = 20.5 \text{ c})$ и, следовательно, $w_{CdSe}^{SL} \approx 1.63 \text{ MC} (t_{epi} = 11 \text{ c})$, что превышает планируемое значение 1.5 MC. Возможная причина — возрастание потока Cd относительно ожидаемого значения.

На рис. 4 приведена РД кривая около рефлекса (004) GaAs, измеренная для образца 1-371, содержащего СР 4 MC-ZnS_{0.4}Se_{0.6}/1.3 MC-CdSe. На кривой наблюдается узкий пик от подложки GaAs и центральный рефлекс от СР (SL(0) \approx -740"). Хотя суммарная толщина структуры в ~ 1.5 раза превышает $h_{\rm cr}$ для ZnSe (150 нм [27]), обладающего близким рассогласованием постоянной решетки с подложкой GaAs, учитывая большую релаксационную устойчивость СР [25], можно ожидать отсутствие релаксации упругих напряжений в структу-



Рис. 4. Дифракционная кривая CP 4 MC-ZnS_{0.4}Se_{0.6}/1.3 MC-CdSe (1-371). На вставке приведена дифракционная кривая вблизи пика подложки GaAs для рефлекса (004), измеренная в образце со CP 5 MC-ZnS_{0.3}Se_{0.7}/1.5 MC-CdSe (1-397).



Рис. 5. Изображение структуры 1-371, полученное методом ПЭМ в геометрии поперечного сечения (*a*) и вертикальные профили интенсивности химического контраста на выделенных участках изображения: вблизи расширенной КЯ с КТ (*b*) и вблизи гетеровалентного интерфейса с GaAs/ZnSe (*c*).



Рис. 6. Изображение гетероинтерфейса GaAs/ZnSe структуры 1-371, полученное методом ПЭМ в геометрии поперечного сечения. На вставке показано изображение той же структуры с поверхности, полученное при помощи ФЛМ. Сторона квадрата составляет 200 мкм.

ре. Структурное совершенство СР подтверждается как наличием интерференционной картины от периода СР (пики отмечены как $SL(\pm 1)$ на рис. 4), так и данными, полученными методом ПЭМ (рис. 5, 6), демонстрирующими отсутствие наличия дислокаций несоответствия в структуре. Период СР определялся из дифракционной кривой с помощью уравнения:

$$2(\sin\Theta_{n(\mathrm{SL})} - \sin\Theta_{0(\mathrm{SL})}) = \pm n\lambda/T_{\mathrm{SL}},\tag{2}$$

где $\lambda = 0.154$ нм — длина волны рентгеновского излучения, n — порядок пика сателлита, $\Theta_{n(SL)}$ — угол дифракции для n-го сателлита и $\Theta_{0(SL)}$ — брэгговский

угол "0"-го пика СР. Для структуры на рис. 4 период СР составил $T_{\rm SL} = 16$ Å, что находится в хорошем соответствии с запланированным значением (15.3 Å), рассчитанным согласно выражению

$$T_{\rm SL} = d_{\rm ZnSSe}^{\rm SL} \left[1 - \frac{2c_{12(\rm ZnSSe)}}{c_{11(\rm ZnSSe)}} \left(\frac{a_{\rm S}}{a_{\rm ZnSSe}} - 1 \right) \right] + w_{\rm CdSe}^{\rm SL} \left[1 - \frac{2c_{12(\rm CdSe)}}{c_{11(\rm CdSe)}} \left(\frac{a_{\rm S}}{a_{\rm CdSe}} - 1 \right) \right].$$
(3)

Из той же дифракционной кривой по положению "0"-пика СР оценивалось содержание серы в барьерных

1029

слоях СР при известных значениях T_{SL} и w_{CdSe}^{SL} (определенном ранее из ФЛ). При этом средняя вертикальная постоянная решетки СР определялась как

$$a_{\rm SL}^{\perp} = \frac{a_{\rm ZnSSe}^{\perp} d_{\rm ZnSSe}^{\rm SL} G_{\rm ZnSSe} + a_{\rm CdSe}^{\perp} w_{\rm CdSe}^{\rm SL} G_{\rm CdSe}}{d_{\rm ZnSSe}^{\rm SL} G_{\rm ZnSSe} + w_{\rm CdSe}^{\rm SL} G_{\rm CdSe}}, \quad (4)$$

где

$$a_{\text{ZnSSe}}^{\perp} = a_{\text{ZnSSe}} \left[1 - \frac{2c_{12(\text{ZnSSe})}}{c_{11(\text{ZnSSe})}} \left(\frac{a_{\text{S}}}{a_{\text{ZnSSe}}} - 1 \right) \right],$$
$$a_{\text{CdSe}}^{\perp} = a_{\text{CdSe}} \left[1 - \frac{2c_{12(\text{CdSe})}}{c_{11(\text{CdSe})}} \left(\frac{a_{\text{S}}}{a_{\text{CdSe}}} - 1 \right) \right].$$
(5)

Учитывая, что по данным ФЛ $w_{CdSe}^{SL} = 1.3$ MC, получаем для барьерных слоев CP структуры 1-371 $x \approx 0.34$ и $d_{ZnSSe}^{SL} \approx 4.3$ MC. Содержание S в барьерных слоях CP также хорошо согласуется со значением, определенным по осцилляциям интенсивности отраженного пучка в ДБЭО (см. табл. 2).

Структурное совершенство СР и соответствие полученных и заложенных параметров подтверждается также данными ПЭМ в геометрии поперечного сечения (рис. 5). На изображении хорошо различимы отдельные слои СР, а определенные по профилю интенсивности химического контраста период СР $T_{SL} = 16.5$ Å и толщина расширенной КЯ со вставкой КТ $d_{QW} = 6.6$ нм находятся в хорошем соответствии с данными РД и заложенной конструкцией. Низкая плотность протяженных дефектов в структуре (< $10^5 \, \text{см}^{-2}$) и отсутствие ДУ на гетероинтерфейсе ZnSe/GaAs подтверждается как данными ПЭМ (рис. 6), где показана гетерограница ZnSe/GaAs при относительно малом увеличении, так и данными ФЛМ (см. вставку к рис. 6), демонстрирующими отсутствие на изображениях особенностей, связанных с дислокациями (темных линий), и достаточно малую плотность ДУ $< 10^4 \, {
m cm}^{-2}$ (темные точки).

Параметры структуры 1-397, определенные из РД кривой (на вставке к рис. 4 изображена лишь часть кривой качания вблизи подложки GaAs), также находятся вблизи заданных значений (см. табл. 2). При этом изза увеличенного значения w_{CdSe}^{SL} (1.63 вместо 1.5 MC) и намеренно уменьшенного содержания серы в барьерных слоях ZnSSe структура испытывает еще более сильные напряжения сжатия. Тем не менее, отсутствие релаксации напряжений в структуре подтверждается отсутствием особенностей, связанных с дислокациями, на изображении ФЛМ (не приводится), демонстрирующем плотность ДУ для данной структуры $< 10^6$ см⁻², и, кроме того, наличием хорошо различимых толщинных осцилляций на кривой РД (см. вставку к рис. 4).

4. Заключение

В работе приведены результаты по прецизионному контролю МПЭ роста короткопериодных СР $ZnS_xSe_{1-x}/CdSe$, псевдоморфных с подложкой GaAs,

обладающих эффективной шириной запрещенной зоны в диапазоне $E_g^{\text{eff}} \approx 2.5 - 2.7$ эВ и предназначенных для создания четвертого коротковолнового *p*-*n*-перехода в многопереходных гетеровалентных солнечных элементах. Результаты исследований таких СР методами структурной и оптической характеризации показали, что, несмотря на большое рассогласование средней постоянной решетки таких СР с решеткой GaAs (вплоть до $\sim 1700''$ в области сжатия при толщине ~ 300 нм), они сохраняют свою псевдоморфность, высокое структурное совершенство и хорошие оптические свойства. Разработан метод с использованием расширенной КЯ ZnSe и плоскости встроенных в нее КТ CdSe, позволяющий получить полную информацию о параметрах СР (составы и толщины отдельных слоев) на основе *ex situ* анализа методами ФЛ и РД.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 14.604.21.0008 от 17.06.2014 г. с уникальным идентификатором прикладных научных исследований RFMEFI60414X0008) и диагностической поддержке ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН.

Список литературы

- S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Gronin, G.V. Klimko, K.G. Belyaev, S.V. Ivanov, A. Alyamani, E.V. Lutsenko, A.G. Vainilovich, G.P. Yablonskii. Electron. Lett., 48 (2), 118 (2012).
- [2] С.В. Иванов. Тр. XVII Междунар. симп. "Нанофизика и наноэлектроника", 11–15 марта, Нижний Новгород, Россия, 2013. С. 452.
- [3] M.A. Haase, J. Xie, T.A. Ballen, J. Zhang, B. Hao, Z.H. Yang, T.J. Miller, X. Sun, T.L. Smith, C.A. Leatherdale. Appl. Phys. Lett., 96, 231 116 (2010).
- [4] M.M. Zverev, N.A. Gamov, E.V. Zdanova, V.N. Studionov, D.V. Peregoudov, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Gronin, P.S. Kop'ev, I.M. Olikhov, S.V. Ivanov. Phys. Status Solidi B, 247 (6), 1561 (2010).
- [5] М.М. Зверев, Н.А. Гамов, Е.В. Жданова, Д.В. Перегудов, В.Б. Студенов, С.В. Иванов, И.В. Седова, С.В. Сорокин, С.В. Гронин, П.С. Копьев. Письма ЖТФ, **33** (24), 1 (2007).
- [6] Е.В. Луценко, А.Г. Войнилович, Н.В. Ржеуцкий, В.Н. Павловский, Г.П. Яблонский, С.В. Сорокин, С.В. Гронин, И.В. Седова, П.С. Копьев, С.В. Иванов, М. Аланзи, А. Хамидалддин, А. Альямани. Квант. электрон., 43 (5), 418 (2013).
- [7] S. Fujisaki, J.-I. Kasai, R. Akimoto, Sh. Tanaka, Sh. Tsuji, T. Hasama, H. Ishikawa. Appl. Phys. Express, 5, 062101 (2012).
- [8] S. Takagi, Y. Enya, T. Kyono, M. Adachi, Y. Yoshizumi, T. Sumitomo, Y. Yamanaka, T. Kumano, S. Tokuyama, K. Sumiyoshi, N. Saga, M. Ueno, K. Katayama, T. Ikegami, T. Nakamura, K. Yanashima, H. Nakajima, K. Tasai, K. Naganuma, N. Fuutagawa, Y. Takiguchi, T. Hamaguchi, M. Ikeda. Appl. Phys. Express, 5 (8), 082 102 (2012).
- [9] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop. Progr. Photovolt.: Res. Appl., 21, 1 (2013).

- [10] S.-N. Wu, D. Ding, S.R. Johnson, S.-Q. Yu, Y.-H. Zhang. Progr. Photovolt.: Res. Appl., 18, 328 (2010).
- [11] S.V. Gronin, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, G.V. Klimko, K.G. Belyaev, A.V. Lebedev, A.A. Sitnikova, A.A. Toropov, S.V. Ivanov. Phys. Status. Solidi. C, 9, 1833 (2012).
- [12] S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, P.S. Kop'ev, J.R. Kim, H.D. Jung, H.S. Park. J. Cryst. Growth, **159**, 16 (1996).
- [13] S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, I.L. Krestnikov, N.N. Faleev, B.Ya. Ber, I.V. Sedova, P.S. Kop'ev. J. Cryst. Growth, 184/185, 70 (1998).
- [14] S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, I.V. Sedova. Molecular beam epitaxy of wide-gap II-VI laser heterostructures. In: M. Henini (ed.) Molecular Beam Epitaxy: From research to mass production (Elsevier Inc., 2013) p. 611.
- [15] S.V. Ivanov, A.A. Toropov, S.V. Sorokin, T.V. Shubina, I.V. Sedova, A.A. Sitnikova, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, A. Waag, H.-J. Lugauer, G. Reuscher, M. Keim, G. Landwehr. Appl. Phys. Lett., 74, 498 (1999).
- [16] N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Ivanov. Phys. Rev. B, bf 61 (23), 16 015 (2000).
- [17] R.N. Kyutt, A.A. Toropov, S.V. Sorokin, T.V. Shubina, S.V. Ivanov, M. Karlsteen, M. Willander. Appl. Phys. Lett., 75, 373 (1999).
- [18] S. Fujita, Y. Wu, Y. Kawakami, S. Fujita. J. Appl. Phys., 72 (11), 5233 (1992).
- [19] S.J. Hwang, W. Shan, J.J. Song, Z.Q. Zhu, T. Yao. Appl. Phys. Lett., 64 (17), 2267 (1994).
- [20] Z. Zhu, H. Yoshihara, K. Takebayashi, T. Yao. Appl. Phys. Lett., 63, 1678 (1993).
- [21] F. Flack, N. Samarth, V. Nikitin, P.A. Crowell, J. Shi, J. Levy, D.D. Awschalom. Phys. Rev. B, 54 (24), R17312 (1996).
- [22] M. Rabe, M. Lowisch, F. Henneberger. J. Cryst. Growth, 184/185, 248(1998).
- [23] Chris G. Van de Walle. Phys. Rew. B, **39** (3), 1871 (1989).
- [24] S. Adachi. Properties of Semiconductor Alloys Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors (John Wiley & Sons Ltd., United Kingdom, 2009).
- [25] Jan H. van der Merwe, W.A. Jesser. J. Appl. Phys., 63 (5), 1509 (1988).
- [26] A. Lebedev, S. Sorokin, A. Toropov, T. Shubina, N. Il'inskaya, O. Nekrutkina, S. Ivanov, G. Pozina, J.P. Bergman, B. Monemar. Acta Phys. Polon. A, 94, 421 (1998).
- [27] J. Petruzzello, B.L. Greenberg, D.A. Cammack, R. Dalby. J. Appl. Phys., 63, 2299 (1988).

Редактор Т.А. Полянская

Molecular Beam Epitaxy of short-period superlattices ZnSSe/CdSe for using in multi-cascade solar cells III-V/II-VI

S.V. Sorokin, S.V. Gronin, I.V. Sedova, G.V. Klimko, E.A. Evropeitsev, M.V. Baidakova, A.A. Sitnikova, A.A. Toropov, S.V. Ivanov

loffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Science, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The results on molecular beam epitaxy growth of short-period alternately-strained $ZnS_xSe_{1-x}/CdSe$ superlattices (SLs) pseudomorphic to GaAs (001) substrates, having the effective band-gap value within the range $E_g \approx 2.5-2.7$ eV, are presented. The specular spot intensity oscillations technique in reflection high-energy electron diffraction has been used for *in situ* control of the SL parameters. Method of estimation of the SL parameters (both compositions and thicknesses of the constituent layers) based on the joint analysis of the grown structures by low-temperature photoluminescence and X-ray diffraction technique has been elaborated. The $ZnS_xSe_{1-x}/CdSe$ SLs have demonstrated parameters close to the calculated ones as well as the low density of extended defects at a thickness (~ 300 nm) significantly exceeding the critical one reported for bulk II–VI layers possessing the same lattice mismatch.