

УДК 621.378.35

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОМОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $ZnSe$, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ ИЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин, А. Б. Крыса,
П. И. Кузнецов¹, П. И. Шапкин, Г. Г. Якушева¹

Методом парофазной эпитаксии из элементоорганических соединений $(C_2H_5)_2Zn$ и $(CH_3)_2Se$ получены гомоэпитаксиальные пленки $ZnSe$. Исследовано влияние слоя окислов на поверхности ростовой подложки на катодолюминесценцию выращенных пленок. Предложен эффективный способ удаления окислов путем обработки подложки в разбавленной соляной кислоте, что позволило существенно повысить эффективность экситонного излучения эпитаксиальной пленки $ZnSe$.

В случае гомоэпитаксиального роста пленок $ZnSe$ представляется возможным избежать образования дефектов в эпитаксиальной пленке из-за рассогласования параметров кристаллической решетки и коэффициентов температурного расширения, а также гетеровалентности границы подложка-пленка, что имеет место в случае гетероэпитаксиального роста $ZnSe$ на широко применяемых сейчас подложках $GaAs$. Кроме того структуры на основе $ZnSe$, выращенные на подложках $GaAs$, имеют большую кривизну поверхности, что создает дополнительные проблемы использования таких структур для ряда применений, в частности, в лазерных электронно-лучевых трубках. Этим объясняется увеличение в последнее время интереса к проблемам гомоэпитаксии и выращиванию лазерных структур на подложках $ZnSe$ [1 – 11].

¹Институт радиоэлектроники РАН, г. Фрязино.

Одной из основных проблем гомоэпитаксии $ZnSe$ является подготовка поверхности подложки. В последнее время предложено несколько различных способов химической обработки поверхности с использованием водных растворов $H_2O_2:H_2SO_4$ [6], $K_2Cr_2O_7:H_2SO_4$ [7] или $Br_2:HBr$ [8], которые позволяют уменьшить толщину слоя окислов на поверхности $ZnSe$, существенно не нарушая ее плоскостность. Однако подготовленную поверхность трудно сохранить, она быстро окисляется снова. В технологии молекулярно-пучковой эпитаксии одним из наиболее эффективных решений является отжиг подложки непосредственно перед эпитаксией в потоке атомарного водорода при температуре близкой к ростовой [9].

Значительно меньше опубликовано работ по гомоэпитаксии $ZnSe$ с применением технологии парофазной эпитаксии из элементоорганических соединений (ПФЭЭОС), хотя эта технология считается более перспективной для массового производства. Здесь также остро стоит проблема подготовки поверхности подложек $ZnSe$. Эффективно излучающие пленки $ZnSe$ были получены путем срыва окислов при достаточно высокой температуре ($T > 600^\circ C$) [10]. Однако это приводит к ухудшению морфологии пленок, что не приемлемо для создания лазерных структур. Качественные структуры были получены в [11] на подложках $ZnSe$, предварительно отожженных в водородной плазме и защищенных пленкой Se . Но эта технология подготовки поверхности плохо воспроизводима из-за сильной чувствительности состояния поверхности к условиям отжига в плазме и нанесения пленки Se . В данной работе мы предлагаем новый относительно простой способ подготовки поверхности подложки $ZnSe$ для эпитаксии методом ПФЭЭОС, который позволил нам получить качественные эпитаксиальные пленки $ZnSe$ и исследовать их катодолюминесценцию.

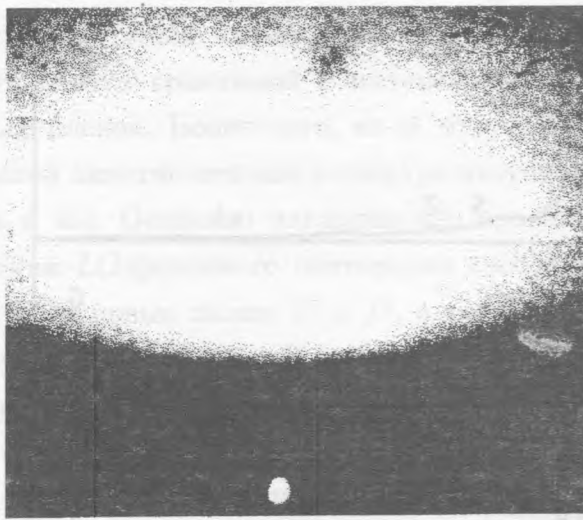
Заготовки для ростовых подложек с ориентацией (100) были вырезаны из монокристаллов $ZnSe$, выращенных методом свободного роста из паровой фазы на затравку, позволяющим получать монокристаллические пластины $ZnSe$ (100) и (111) большой площади (до 25 см^2) [12]. Плотность дислокаций была $10^4 - 10^5\text{ см}^{-2}$. После резки пластины (заготовки) шлифовались и полировались с обеих сторон для уменьшения глубины нарушенного слоя и загрязнения поверхности. Затем пластины травились в полирующем растворе CrO_3 (40 г) в концентрированной HCl (30 мл) в течение 30 с и тщательно промывались в дистиллированной воде. В результате этой обработки полностью удаляется нарушенный слой, а поверхность остается зеркальной. Однако при этом поверхность сильно окисляется, поскольку реакция окисления является одной из основных реакций, протекающих при травлении $ZnSe$ в данном растворе. Наличие окислов

на поверхности и ее зеркальность контролировались по картине дифракции отраженных электронов высокой энергии (ДОЭВЭ). Для этого использовалась самодельная установка, в которой создавался узконаправленный электронный пучок с энергией 10 – 30 кэВ и током до 0.01 мА. Угол падения составлял 1 – 10°. В качестве люминесцирующего экрана использовалась полированная пластина $ZnS:Te$, имеющая высокую эффективность катодолюминесценции при малых токах и высокую контрастность изображения.

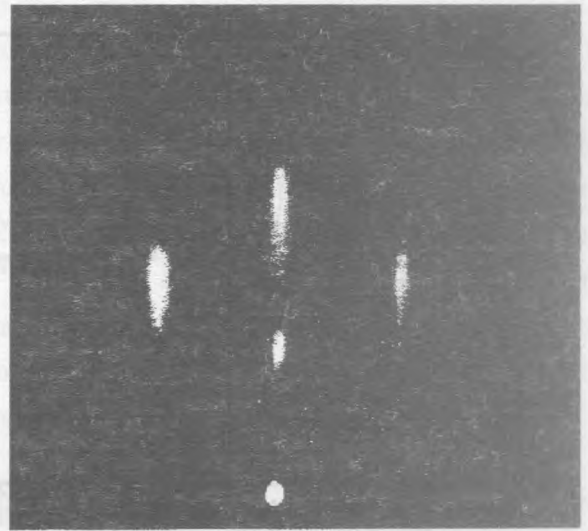
Типичные картины ДОЭВЭ с поверхности подложки после различных обработок представлены на рис. 1. После травления в $CrO_3 + HCl$ картина ДОЭВЭ представляет собой диффузный фон, что свидетельствует о наличии толстого слоя окислов на поверхности (рис. 1а). Среди этих окислов ZnO является наиболее труднолетучим. Были проведены специальные исследования возможности срыва окислов с поверхности подложки $ZnSe$ путем отжига в потоке водорода при различных температурах с целью использования таких отжигов непосредственно перед эпитаксией. Отжиг при $T = 500^\circ C$ в течение одного часа не приводит к существенному улучшению картины ДОЭВЭ. Диффузный фон остается преобладающим. Рефлексы появляются после отжига при $T > 600^\circ C$. Однако одновременно с увеличением контраста рефлексов при увеличении длительности отжига длина рефлексов уменьшается, что свидетельствует о появлении неровностей на поверхности подложки из-за растравливания $ZnSe$.

Для удаления или существенного уменьшения толщины слоя ZnO мы использовали разбавленный раствор HCl [13]. После выдержки в этом растворе при комнатной температуре в течение нескольких часов пластина $ZnSe$ приобретает красный оттенок, что свидетельствует об удалении слоя окислов и начале травления $ZnSe$, сопровождавшегося осаждением пленки Se на поверхности пластины. Применение разбавленной HCl способствует растворению и удалению с поверхности $ZnCl_2$ – другого продукта реакции травления $ZnSe$ в HCl . Слой Se легко удаляется нагревом подложки в вакууме или в потоке водорода при температурах 200 – 250°С, значительно ниже ростовой температуры и температуры срыва окислов (600°С). После его удаления существенно улучшается картина ДОЭВЭ (рис. 1б). Пропадает диффузный фон и появляются удлиненные контрастные рефлексы, что свидетельствует о существенном уменьшении толщины слоя окислов на поверхности подложки и о достаточно высокой плоскостности этой поверхности.

На подготовленных таким образом подложках $ZnSe$ (100) методом ПФЭЭОС были выращены пленки $ZnSe$ толщиной 1 – 5 мкм. Эпитаксия осуществлялась при температуре 500°С в горизонтальном реакторе атмосферного давления с использованием



а



б

Рис. 1. Картины ДОЭВЭ (30 кэВ) от поверхности $ZnSe$ до (а) и после выдержки в разбавленном растворе HCl (20 мл) в H_2O (60 мл) в течение 2 часов при комнатной температуре с последующим нагревом в потоке H_2 до $300^\circ C$ (б).

диэтилцинка $(C_2H_5)_2Zn$ и диметилселенида $(CH_3)_2Se$ в качестве исходных веществ и водорода в качестве газа-носителя. Скорость роста была примерно 1.5 мкм/час . Другие детали установки описаны в [14]. Для сравнения в реактор помещались также подложки $ZnSe$ (100), не прошедшие длительной обработки в растворе HCl , и подложки $GaAs$ (100), предварительно отожженные при $T = 600^\circ C$ в течение 15 мин. Качество пленок сравнивалось методом низкотемпературной ($T = 12 \text{ K}$) катодолюминесценции (КЛ) при энергии электронов $E_e = 10 - 30 \text{ кэВ}$, токе $I_e = 1 \text{ мкА}$ и диаметре электронного пятна на образце $d_e = 0.1 - 3 \text{ мм}$.

На рис. 2 производится сравнение спектров КЛ эпитаксиальных слоев $ZnSe$, выращенных в едином ростовом процессе на подложке $GaAs$ (а) и на подложке $ZnSe$ без (б) и с (в) предварительной обработкой в разбавленной HCl . Спектр пленки $ZnSe$, выращенной на подложке $GaAs$, содержит линии излучения свободного экситона с легкой дыркой (X_{lh}) и ее LO -фононные реплики, смещенные в длинноволновую сторону из-за упругого напряжения растяжения, обусловленного различием коэффициентов температурного расширения подложки $GaAs$ и пленки $ZnSe$, слабую линию связанных экситонов (I_2), линии излучательной рекомбинации в донорно-акцепторных парах (DAP)

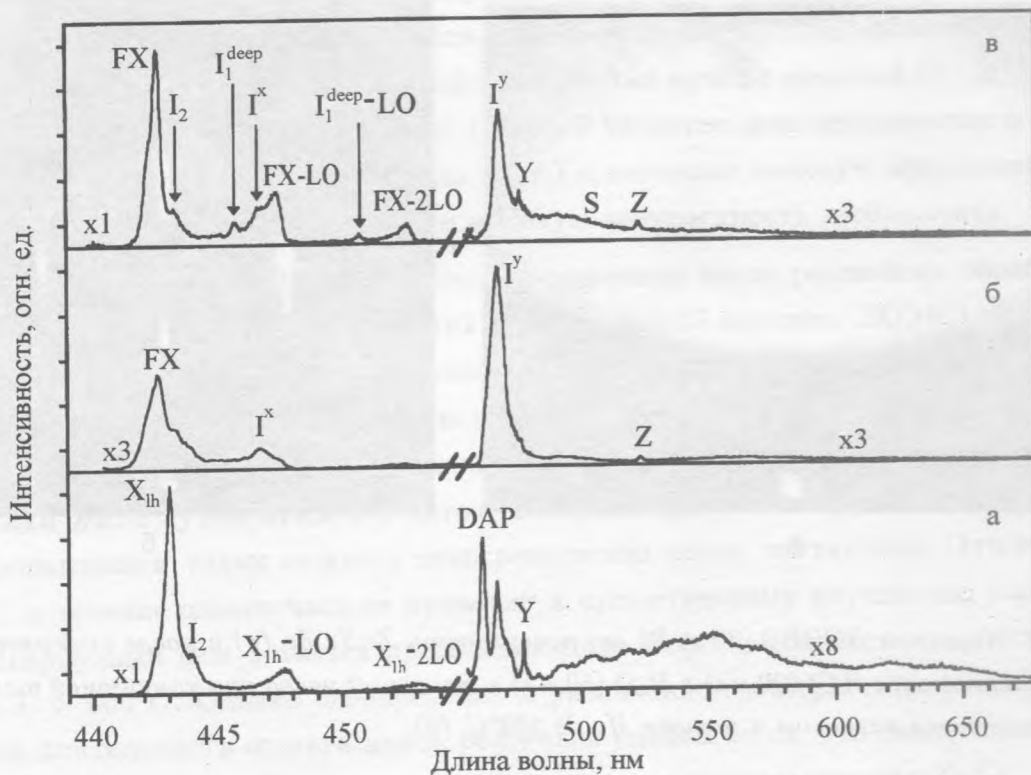


Рис. 2. Спектры низкотемпературной (12 К) КЛ эпитаксиальных пленок $ZnSe$, выращенных на подложках $GaAs$ (а) и $ZnSe$ без (б) и с предварительной обработкой в разбавленном растворе HCl (в). $E_e = 10 \text{ кэВ}$, $j = 10^{-5} \text{ А/см}^2$. Спектры регистрировались при одинаковых условиях и представлены с одинаковым масштабом осей ординат, что допускает сравнение интенсивности линий разных спектров между собой.

со своими LO -фононными повторениями, линию (Y); связанную с микроструктурными дефектами, и длинноволновые полосы желтого и красного свечения, связанные с дефектами эпитаксиального роста и промодулированные по амплитуде из-за интерференции в пленке. Спектр гомоэпитаксиального $ZnSe$ отличается прежде всего отсутствием длинноволнового сдвига линии свободного экситона (FX), обусловленного упругими напряжениями, и появлением двух новых линий: в экситонной области спектра – линии I^x с $\lambda_{max} = 446.8 \text{ нм}$ и в области излучения донорно-акцепторных пар – линии I^y с $\lambda_{max} = 468 \text{ нм}$. Последняя линия становится наиболее интенсивной при росте на окисленную поверхность подложки $ZnSe$ (без обработки в HCl , рис. 2б). Механизм рекомбинации, ответственный за эти линии, пока не выяснен.

Интенсивность экситонного излучения существенно увеличивается при росте на предварительно обработанную в HCl поверхность $ZnSe$ (сравните рис. 2в и 2б) и становится сравнимой с интенсивностью экситонного излучения гетероэпитаксиальных пленок. Более того, из-за отсутствия упругих напряжений ширина экситонных линий заметно меньше в спектре излучения гомоэпитаксиальной пленки (сравните рис. 2в и 2а). Особенно наглядно это проявляется в более крутом длинноволновом спаде линии LO -фононного повторения свободного экситона. И хотя в спектре еще присутствуют новые линии I^x и I^y , а также хорошо известные линии I_1^{deep} , Y , S и Z , но их интенсивность мала. В целом спектр КЛ свидетельствует о высоком качестве гомоэпитаксиальной пленки, выращенной на подложке $ZnSe$, предварительно обработанной в HCl .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты N 98-02-16890 и N 96-15-96596).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Козловский В. И., Трубенко П. А., Артемов А. С. и др. Физика и техника полупроводников, **31**, 641 (1997).
- [2] Козловский В. И., Трубенко П. А., Дианов Е. М. и др. Квантовая электроника, **25**, 305 (1998).
- [3] Boney C., Yu Z., Rowland W. H., Hughes W. C., et al. J. Vac. Sci. Technol., B **14**, 2259 (1996).
- [4] Heinke H., Behringer M., Wenisch H., et al. J. Crystal Growth, **184/185**, 587 (1998).
- [5] Katayama K., Yao H., Nakanishi F., et al. Appl. Phys. Lett., **73**, 102 (1998).
- [6] Osinsky A., Qiu Y., Mahan J., et al. Appl. Phys. Lett., **71**, 509 (1997).
- [7] Cho M. W., Kon K. W., Morikawa K., et al. J. Electron. Materials, **26**, 423 (1997).
- [8] Tournie E., Brunet P., Fraurie J. P., et al. Appl. Phys. Lett., **69**, 3221 (1996).
- [9] Jeon M. H., Calhoun L. C., and Park R. M. J. Electron Materials, **24**, 17 (1995).
- [10] Yodo T., Kooyama T., and Yamashita K. J. Appl. Phys., **64**, 2403 (1988).

- [11] Kozlovsky V. I., Krysa A. B., Korostelin Yu. V., et al. J. Crystal Growth, **184/185**, 124 (1998).
- [12] Korostelin Yu. V., Kozlovsky V. I., Nasibov A. S., et al. J. Crystal Growth (1998) to be published.
- [13] Nakanishi F., Doi H., Yamada T., et al. Appl. Surface Science, **117/118**, 489 (1997).
- [14] Козловский В. И., Крыса А. Б., Кузнецов П. И. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 3 - 4, 15 (1996).

Поступила в редакцию 25 декабря 1998 г.

