

УДК 621.382

И. Г. Неизвестный, С. П. Супрун, В. Н. Шумский

(Новосибирск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РОСТА ZnSe НА GaAs  
ОТ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Методом МЛЭ получены экспериментальные зависимости относительной скорости роста пленок селенида цинка на подложках арсенида галлия от температуры получения при различной предэпитаксиальной подготовке поверхности подложки. Показано, что для температур выше 250 °С наличие избыточного галлия на поверхности приводит к уменьшению скорости роста.

В настоящее время технология и свойства пленок ZnSe на GaAs интенсивно исследуются с точки зрения возможности изготовления полупроводниковых инжекционных лазеров в видимой области спектра [1]. Большое количество работ посвящено результатам, полученным с использованием для формирования таких структур метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Обычно рост ZnSe осуществляется из двух источников — Zn и Se. В данной работе исследовались особенности роста пленок при использовании одного источника — монокристалла ZnSe. Качество слоев оценивалось по дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) и низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ). Измеренные спектры ФЛ ZnSe при температуре 77 К имели два пика — 459 и 580 нм, обусловленные соответственно краевой и примесной ФЛ. Отношение интенсивностей пиков порядка 30 указывает на низкий уровень фоновых примесей и высокое структурное совершенство пленок.

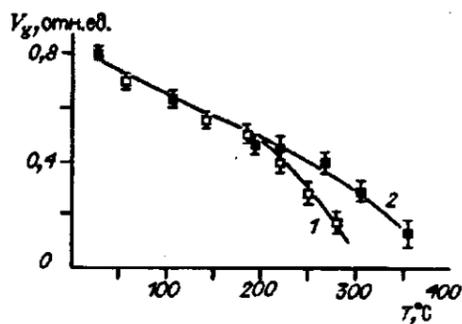
Однако при росте наблюдалась невоспроизводимость пленок по толщине, выходящая за рамки погрешности метода измерения. Учитывая неизменность условий эпитаксии, указанную невоспроизводимость можно связать с различием атомного состояния поверхности роста, что приводит к различной скорости формирования пленки. Исходя из этого предположения, в данной работе выполнены эксперименты по измерению скорости роста ( $V_g$ ) при различной предэпитаксиальной обработке подложки и создании тонкого буферного слоя Se, которые позволили установить корреляцию между этими величинами.

Методика эксперимента и результаты. Пленки селенида цинка (и германия) на подложках арсенида галлия были получены в двухкамерной установке МЛЭ с рабочим вакуумом  $10^{-8}$  Па, имевшей шлюзовое устройство. Установка укомплектована автоматизированной системой управления техническим процессом (АСУ ТП) на базе персонального компьютера. Кроме того, она оборудована ДБЭО, оже-спектрометром, контроллером толщины и скорости роста пленок TRC-011 с микропроцессором, позволяющим работать как в автономном режиме, так и в интегрированном в АСУ ТП. Управляющая программа позволяла переходить из режима стабилизации термоканалов по температуре в режим стабилизации по току, что исключало температурный дрейф параметров, характеризующих процессы роста из-за локальных колебаний температуры подложки и источников. При достижении заданной по контроллеру толщины слоя осаждаемого материала происходило автоматическое изменение состояния заслонок испарителей и программа переходила к выполнению следующей операции. Таким образом обеспечивалась высокая воспроизводимость параметров роста и получаемых структур. Осаждение ZnSe

проводилось из термического испарителя типа ячейки Кнудсена. В качестве испаряемого материала использовался монокристаллический селенид цинка. Температура испарителя (700 °С) была выбрана с таким расчетом, чтобы процесс диссоциации ZnSe был незначителен [2]. Источником германия служил электронно-лучевой испаритель (ЭЛИ), подложками — пластины арсенида галлия с ориентацией (100), *n*-типа проводимости с концентрацией носителей заряда  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>. После химической обработки и полирующего травления пластины крепились на молибденовом носителе, покрытом индий-галлиевой эвтектикой, и загружались в установку. В первой серии опытов воспроизводился режим предэпитаксиальной обработки путем нагрева образца до температуры 580 °С для получения атомарно-гладкой поверхности со сверхструктурой (ССП) (4 × 2), стабилизированной галлием. Качество подготовки поверхности контролировалось методом ДБЭО. Затем температура понижалась до выбранного значения. Температура поверхности подложки контролировалась термопарой, расположенной на специальном манипуляторе, что позволяло производить измерения в различных точках пластины. Разброс значений по площади не превышал 10 °С в интервале 300—500 °С. После стабилизации температуры в ячейке и на подложке открывались заслонки испарителя и кварцевых датчиков измерения толщины и проводилось осаждение селенида цинка. Длительность процесса осаждения для всех опытов, результаты которых приведены ниже, составляла один час. Затем по окончании эпитаксии образец вынимался и на интерференционном микроскопе измерялась толщина полученной пленки. Измерение толщины субмикронных слоев германия на арсениде галлия проводилось методом комбинационного рассеяния света [3]. На рис. 1 (кривая 1) приведена температурная зависимость отношения измеренной толщины к показаниям толщины кварцевого монитора. Эта кривая отражает изменение с температурой, усредненной по времени осаждения относительной скорости роста селенида цинка на подложке GaAs с СПП (4 × 2). Необходимо отметить, что во всем интервале исследованных температур 50—280 °С пленки ZnSe росли монокристаллическими, а начиная со 180 °С, кроме того, атомарно-гладкими с СПП (1 × 2), стабилизированной Se [4]. Во второй серии опытов (см. рис. 1, кривая 2) аналогично обработанные подложки загружались в установку, где на них также проводилось осаждение селенида цинка при достижении заданной температуры на поверхности, но без предварительного отжига арсенида галлия. В данной серии на поверхности GaAs, покрытой слоем собственного окисла толщиной 1—2 нм, формировались поликристаллические пленки ZnSe. Как видно из рисунка, при  $T > 250$  °С экспериментальные точки первой и второй серий достоверно различаются. Так как меньшие значения  $V_r$  наблюдались на поверхности, обогащенной галлием, была проведена серия экспериментов по осаждению ZnSe на GaAs с СПП (4 × 2) при фиксированной температуре подложки  $T = 280$  °С, но с разной толщиной субмикронного подслоя германия. При этом предполагалось, что увеличение подслоя будет приводить к растворению большего количества Ga в германии и, следовательно, к уменьшению его присутствия на поверхности роста.

Вначале была проведена калибровка относительной скорости роста Se на арсениде галлия (рис. 2). Все выращенные пленки имели атомарно-гладкую поверхность со сверхструктурой (2 × 2), а из рисунка видно, что скорость роста

Рис. 1. Температурная зависимость относительной скорости роста селенида цинка на подложке арсенида галлия: кривая 1 — с СПП (4 × 2), 2 — на собственном окисле



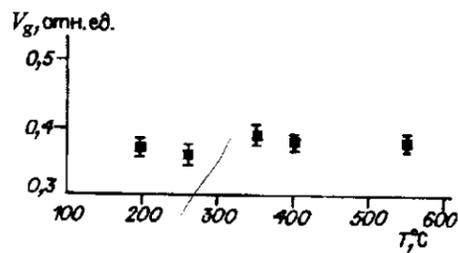


Рис. 2. Температурная зависимость относительной скорости роста германия на арсениде галлия

Ge на GaAs не зависит от  $T$ . На рис. 3 показано изменение относительной скорости роста селенида цинка от толщины подслоя германия при фиксированной температуре подложки. Послед-

овательность технологических операций при этом была следующей. Вначале GaAs очищался до появления ССП ( $4 \times 2$ ), как в первой серии, а затем устанавливалась  $T = 280^\circ\text{C}$  и выращивался эпитаксиальный слой Ge требуемой толщины. После этого проводилось осаждение ZnSe без изменения температуры. Все слои имели атомарно-гладкую поверхность со своей ССП. Из рис. 3 видно, что полученные экспериментальные точки лежат в интервале значений относительной скорости роста между кривыми 1 и 2 на рис. 1 при  $T = 280^\circ\text{C}$ . При этом значение  $V_g$ , равное 0,3 на кривой 2, достигается при толщине германия около 10 нм.

**Обсуждение результатов.** Совокупность приведенных экспериментальных данных указывает на то, что при выращивании пленки ZnSe на стабилизированной галлием поверхности GaAs создается кинетический барьер, который приводит к понижению скорости роста по сравнению со случаем формирования пленки на собственном окисле арсенида галлия (см. рис. 1). Такое различие может быть понято только после выяснения роли галлия в процессах, протекающих на поверхности во время роста. Для того чтобы знать, взаимодействует ли Ga с ZnSe при температурах роста, был поставлен эксперимент, имитировавший технологические режимы получения пленок селенида цинка методом МЛЭ. Для этого в кварцевую ампулу помещалась пластинка монокристалла ZnSe, прошедшая обычную для этого материала обработку: тщательное обезжиривание и химическое травление в азотной и соляной кислоте в пропорции 1 : 4 в течение двух минут, затем промывку в деионизованной воде и сушку на центрифуге. В ту же ампулу помещалась емкость с Ga, затем ампула откачивалась и запаивалась. В другую такую же ампулу был запаян контрольный образец селенида цинка, прошедший аналогичную подготовку, но без галлия. Затем ампулы выдерживались в течение одного часа в печи при температуре  $280^\circ\text{C}$ , после чего проводился анализ химического состава поверхности обеих пластин на установке NANOSCAN-50.

Предварительный анализ спектров, полученных методом ЭСХА, показал, что наиболее информативным является сопоставление пиков Se. На рис. 4 приведены экспериментальные кривые после вычитания потенциала, связанного с зарядкой образца. Видно, что на поверхности контрольного образца, прошедшего отжиг без галлия (кривая 2), селен находится в двух химических

соединениях — ZnSe (53,2 эВ) и SeO (59,2 эВ). На втором спектре (кривая 1) наблюдается только один пик при 58 эВ, не совпадающий по положению с двумя предыдущими и который, по-видимому, относится к соединению Ga и Se. К сожалению, в литературе не имеется

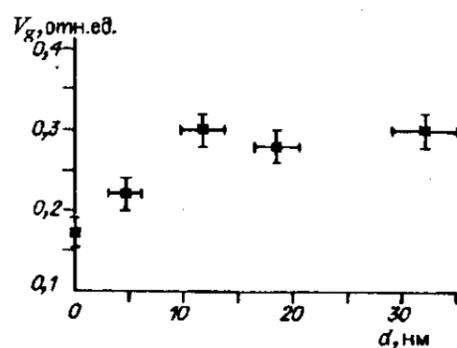
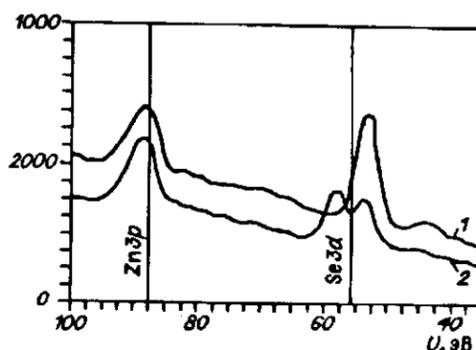


Рис. 3. Зависимость относительной скорости роста селенида цинка на арсениде галлия от толщины подслоя германия

Рис. 4. ЭСХА — спектр поверхности двух образцов:

1 — образец селенида цинка, отжигавшийся в присутствии галлия; 2 — контрольный образец, прошедший отжиг без галлия



ЭСХА — данных по этому соединению, что делает затруднительным проведение подробного анализа. Однако из эксперимента следует, что при  $T = 280^\circ\text{C}$  идет взаимодействие Ga и ZnSe и формируется иная по своему химическому составу поверхность селенида

цинка. В подтверждение наличия соединения GaSe можно сослаться на результаты работы [5], где проводилась обработка арсенида галлия в парах селена. В статье отмечается, что наличие подобного соединения на границе раздела арсенид галлия — металл приводит к изменению высоты барьера Шоттки.

Таким образом, можно считать вполне установленным взаимодействие галлия и селенида цинка на поверхности арсенида галлия в начальный период формирования эпитаксиальной пленки ZnSe при температурах выше  $200^\circ\text{C}$ . Предположение о существовании переходного слоя высказал в недавних работах М. Херманн [6], и он же дал оценку вероятной толщины этого слоя (1–2 нм), исходя из экспериментов по послойному двумерному росту арсенида галлия, а также из исследования процессов десорбции Cd и Te с поверхностей (111)A, B CdTe. Поверхностная диффузия приводит к тому, что, мигрируя по подложке, эти димеры могут взаимодействовать с атомами галлия, в результате чего разрывается связь Zn — Se и происходит их десорбция. В принципе возможно и образование связей Ga — Se, но это не подтверждается результатами ЭСХА. На пленках ZnSe, полученных МЛЭ в описываемых условиях, не обнаружен сдвиг пика Se, как на кривой 1, рис. 4. Диссоциация селенида цинка и десорбция компонент приводят к уменьшению частоты образования критических зародышей и, следовательно, к уменьшению скорости роста.

Казалось бы, что рост нескольких монослоев должен изменить ситуацию, так как атомы галлия не могут выйти на поверхность из-за малого значения коэффициента диффузии. Однако экспериментальные данные свидетельствуют об обратном. Скорость роста не увеличивается при росте толщины пленки, и это означает, что галлий выходит на поверхность с помощью недиффузионного механизма. Подобная картина наблюдалась в [7], где исследовались сверхструктуры на поверхности гетероэпитаксиальных пленок Ge на Si (111) в зависимости от температуры получения и толщины. Авторы наблюдали методом ДБЭО картину  $(7 \times 7)$  ССП, что, по их мнению, связано с образованием твердого раствора Ge — Si непосредственно на поверхности растущей пленки германия за счет «всплытия» Si.

Результаты экспериментов по росту ZnSe с применением подслоя Ge подтверждают рассмотренную модель. При увеличении толщины пленки германия  $V_g$  растет и достигает значения, равного скорости на окисленной поверхности GaAs. Это объясняется тем, что галлий встраивается в решетку германия и не участвует в реакциях на поверхности.

В недавней работе [8] наблюдались упорядоченные изменения состава границы раздела ZnSe — GaAs в зависимости от исходных ССП подложки и пленки, однако механизм таких изменений не обсуждался.

Таким образом, основным результатом данной работы является экспериментально обнаруженная зависимость скорости роста при МЛЭ пленок ZnSe на подложках GaAs от химического состояния поверхности последней.

Наблюдаемое явление может быть связано с каталитическим воздействием галлия на реакцию диссоциации молекулы ZnSe.

В заключение авторы хотели бы выразить благодарность В. В. Солдатенковой за помощь, оказанную при наборе статистических данных при измерении толщин исследованных образцов, а также Н. Ф. Бондаренко, М. А. Торлину и Л. Ф. Васильевой за помощь в проведении эксперимента и обработки данных.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tamargo M. C., Brasil M. J. S. P., Nahory E. E. et al. MBE growth of the (Zn, Cd) (Se, Te) system for wide-bandgap heterostructure lasers // *Semicond. Sci. Technol.*—1991.—6.—P. A8-A13.
2. Варанский П. И., Ключко В. П., Потькевич И. В. Полупроводниковая электроника.— Киев: Наук. думка, 1975.
3. Гайслер В. А., Ламин М. А., Пчеляков О. П. и др. Определение толщин субмикронных пленок Ge методом комбинационного рассеяния света // VII конф. по процессам роста.— Новосибирск: ИФП СО АН СССР, 1986.—Т. 1.
4. Tamargo M. C., deMiguel J. L., Hwang D. M., Farrell H. H. Structural characterization of GaAs/ZnSe interfaces // *J. Vac. Sci. Technol.*—1988.—В6, N 2.—P. 784.
5. Сысоев В. И., Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Стрыгин В. Д. Влияние обработки поверхности арсенида галлия в парах халькогенов на свойства барьеров Шоттки в структурах Me—GaAs // *ФТП*.—1993.—27, вып. 1.
6. Juza P., Sitter H., Herman M. A. Experimental test of the transition layer model of atomic layer epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*—1988.—53, N 15.—P. 1396.
7. Соколов Л. В., Ламин М. А., Пчеляков О. П. и др. Поверхностные перестройки при эпитаксии германия на кремнии // *Поверхность*.—1985.—№ 9.
8. Nicolini V., Vanzetti L., Mulia Guido et al. Local interface composition and band discontinuities in heterovalent heterostructures // *Phys. Rev. Lett.*—1994.—72, N 2.—P. 294.

Поступила в редакцию 12 мая 1994 г.