

СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ СКОЛОВ ГЕТЕРОСТРУКТУР ZnSe/GaAs

© А. В. Анкудинов, А. Н. Титков, С. В. Иванов, С. В. Сорокин,
Н. М. Шмидт, П. С. Копьев

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 26 октября 1995 г. Принята к печати 30 октября 1995 г.)

Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии в обычных условиях впервые исследовались сколы гетероструктур $n\text{-ZnSe}/n\text{-GaAs}$. Проведенные исследования демонстрируют возможность получения этими методами важных данных о структурных и электрических свойствах гетеропереходов II-VI/III-V. Анализ представленных результатов позволяет предположить, что одной из причин возникновения электрических барьеров на гетеропереходе $n\text{-ZnSe}/n\text{-GaAs}$ является несовершенство структуры слоев ZnSe вблизи гетерограницы.

Широкозонные гетероструктуры на основе ZnSe являются чрезвычайно перспективными для создания полупроводниковых лазеров, излучающих в сине-зеленой области спектра [1]. Малое рассогласование постоянных кристаллической решетки ZnSe и GaAs определило выбор последнего в качестве подложечного материала для эпитаксиального выращивания подобных структур. К настоящему времени уже достигнут значительный прогресс в получении методом молекуллярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) достаточно совершенных гетеропереходов ZnSe/GaAs [2,3] и реальных лазерных структур, где этот переход играет роль нижнего контакта к структуре [4]. Однако наличие большого количества факторов, затрудняющих воспроизведимое формирование бездефектных гетерограниц $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}/\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, а также проблемы получения верхнего омического контакта к $p\text{-ZnSe}$ не позволяют в настоящий момент создать лазерные диоды с низкими значениями пороговых напряжений. Кроме того, электрический транспорт носителей просто через одиночный гетеропереход $n\text{-ZnSe}/n\text{-GaAs}$ может носить ярко выраженный пороговый характер.

Существует целый ряд факторов, которые могли бы вызывать возникновение электрических барьеров на гетеропереходе ZnSe/GaAs. Среди них — наличие скачков энергетических зон на гетерогранице,

возможная дефектность приграничных слоев ZnSe, диффузия Zn в подложку *n*-GaAs, приводящая к компенсации доноров в приповерхностной области, и другие. Удобная возможность рассмотрения этих факторов открывается при проведении исследований сколов гетероструктур методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии СТМ (С), которые позволяют одновременно получать информацию как об электрических, так и структурных свойствах гетеропереходов [5]. В настоящей работе мы применили методы СТМ(С) для изучения сколов гетероструктур *n*-ZnSe/*n*-GaAs.

Исследовалась серия образцов гетероструктур, выращенных методом МПЭ по методике, развитой в [6]. Эпитаксия слоев ZnSe осуществлялась на (2×1)As-обогащенной поверхности *n*⁺-GaAs ($N_{Si} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$) при температуре подложки $T_S = 300^\circ\text{C}$. Началу планарного роста слоя ZnSe из элементарных источников Zn(6*N*) и Se(6*N*) предшествовала кратковременная (в течение 1 мин) выдержка поверхности GaAs в потоке атомов Zn. Отношение интенсивностей потоков атомов на поверхность роста J_{Se}/J_{Zn} поддерживалось близким к единице, что соответствовало наблюдению перестройки картины поверхностной дифракции электронов с (2×1)Se- на с(2×2)Zn-стабилизированной поверхности. Однако при выращивании различных образцов отношение J_{Se}/J_{Zn} варьировалось в небольших пределах 0.65–1.0. Слои *n*-ZnSe легировались Cl до уровня $\approx 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и имели толщины порядка 1 мкм, определяемые методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) по сколу структуры.

Исследования методами СТМ(С) проводились в комнатных условиях на (110) поверхностях скола гетероструктур. Для защиты от окисления поверхности покрывались слоем диффузионного масла, что достигалось скальванием образцов в масляной ванне. Затем образцы устанавливались в специализированный СТ микроскоп [7], позволяющий осуществлять точное позиционирование иглы в области выхода гетероперехода на поверхность скола непосредственно у края образца. Использовались W-иглы с радиусом острия меньше 50 нм, полученные электрохимическим перетравливанием проволоки с $d = 250$ мкм. Для проверки стабильности работы сканирующего устройства до и после экспериментов проводился градуировочный тест установки на дифракционной решетке с шагом 0.22 мкм. Градуировочный тест позволил также определить нелинейность развертки сканера и устранить ее влияние при построении топографических изображений, производимых в работе. Записи топографии проводились в режиме постоянного тока при $I_t = 0.5 \text{ нА}$ и положительном напряжении на игле $U_t = +4 \text{ В}$, что соответствует режиму прямого смещения на переходе металл (W-игла) — туннельный промежуток — полупроводник *n*-типа. В этих условиях были получены воспроизводимые топограммы гетероперехода GaAs/ZnSe и эпитаксиального слоя ZnSe. Для различных областей гетероперехода были также измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ). Было обнаружено заметное отличие ВАХ в случаях контакта иглы СТ микроскопа с подложкой GaAs, слоем ZnSe, а также в областях структуры, близких к гетерогранице. Найденные отличия позволили также применить для исследования сколов высокочувствительный метод токовых изображений в туннельной спектроскопии (CITS-метод [8]). Сущность этого метода состоит в рассмотрении топо-

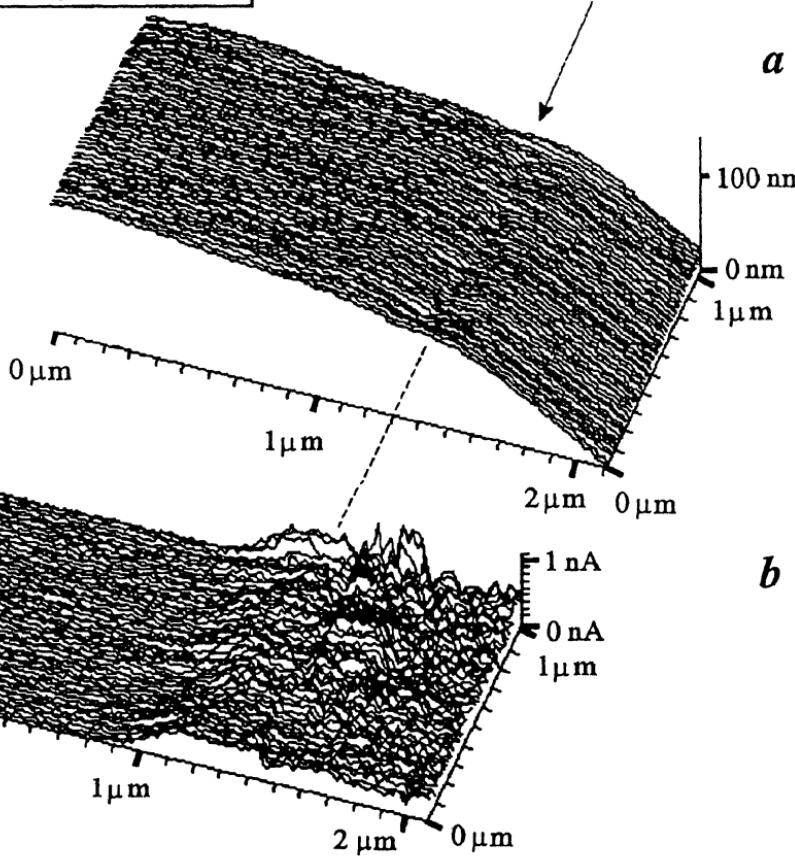
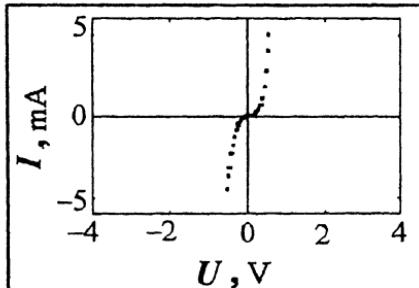


Рис. 1. (а) — СТМ топография поверхности скола гетероструктуры ZnSe/GaAs с минимальным барьером, полученная в режиме постоянного тока при установочных параметрах: туннельный ток — $I_t = 0.5 \text{ нА}$, напряжение на игле — $U_t = +4.0 \text{ В}$. (б) — CITS-изображение, значения тока измерялись при разорванной петле обратной связи и отрицательном смещении на игле $U_t = -4.0 \text{ В}$. Стрелкой отмечено положение гетероперехода. На вставке приведены сквозные ВАХ гетероперехода.

графии туннельных токов, для каждой точки исследуемой поверхности при одном и том же напряжении на туннельном зазоре и первоначальном задании величины зазора с помощью одинаковых установочных напряжений и токе.

Параллельно с СТМ(С) исследованиями для каждого образца были получены ВАХ по стандартной методике с омическими контактами

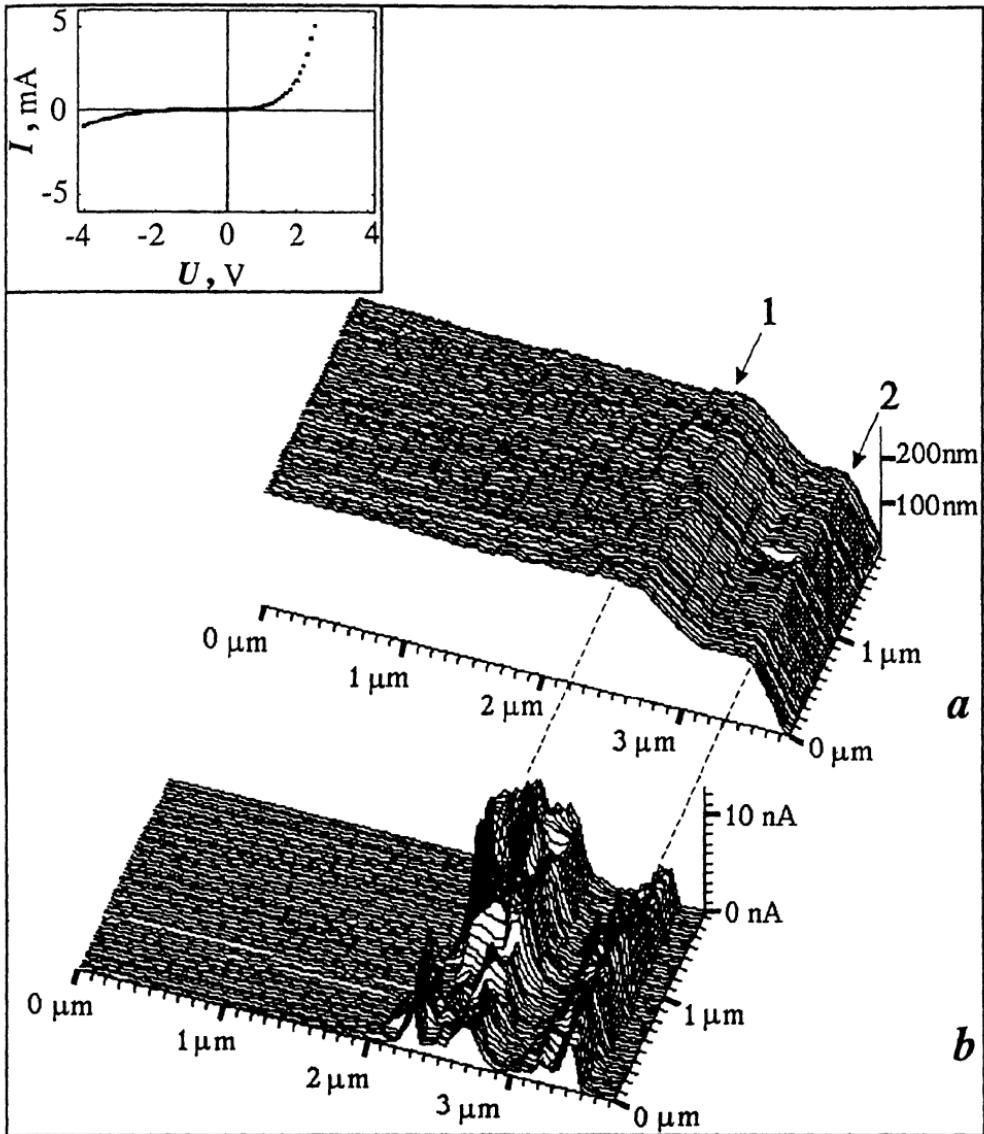


Рис. 2. (а) — СТМ топография, (б) — СІТС-изображение поверхности скола гетероструктуры ZnSe/GaAs с максимальным барьером, полученные в режимах, указанных к рис. 1, а и 1б. Стрелками отмечено положение гетероперехода (1) и края образца (2). На вставке приведены сквозные ВАХ гетероперехода.

со стороны эпитаксиального слоя и подложки. Эти сквозные ВАХ выявили во всех исследованных образцах электрические барьеры разной величины от 0.3 до 1.5 В. При этом оказалось, что вид СТМ топографий и СІТС изображений для сколов гетероструктур коррелировано меняется с изменением величины барьера.

На рис. 1 и 2 приведены СТМ топографии и СІТС-изображения для двух образцов с соответственно минимальным и максимальным значениями барьера, сквозные ВАХ показаны на вставках к рисункам. Горизонтальными стрелками обозначено положение гетерограниц, со-

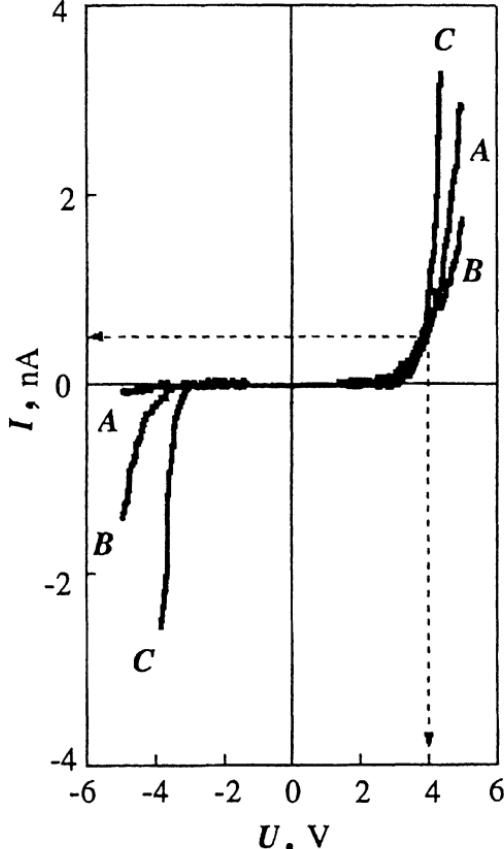


Рис. 3. Наиболее типичные ВАХ при контакте острия СТМ с n -GaAs(A), n -ZnSe(B), областью поверхности ZnSe вблизи края скола и для образца с высоким барьером — вблизи гетерограницы (C). ВАХ были получены при разорванной петле обратной связи и начальных значениях тока и напряжения $I_t = 0.5$ нА $U_t = +4.0$ В, указанных на рисунке стрелками.

гласно СЭМ измерениям. Для лучшего понимания полученных данных на рис. 3 приведен также набор типичных ВАХ, наблюдавшихся при контакте острия СТ микроскопа с различными участками поверхности сколов. В области подложки n -GaAs ВАХ демонстрируют диодный характер (тип А). При контакте с n -ZnSe, как правило, наблюдаются симметричные ВАХ с малой крутизной (тип Б). Более пологий ход прямой ветви ВАХ в этом случае может объясняться меньшим по сравнению с GaAs числом носителей, способных туннелировать вследствие большей величины запрещенной зоны в ZnSe ($E_{gap} = 2.7$ эВ). Однако на самом краю сколов и в образцах с высоким барьером на части слоя, прилегающей к гетерогранице, наблюдались ВАХ типа С с быстрым ростом тока при увеличении смещения в обоих направлениях. Такое поведение ВАХ можно связать с повышенной проводимостью вдоль края образца и вдоль гетерограницы вследствие, например, большой концентрации поверхностных состояний.

Перейдем теперь к интерпретации СТМ топографий, полученных в режиме постоянного тока (рис. 1, а и 2, а). Как видно из рисунков, при переходе от GaAs к слою ZnSe гетерограница в обоих случаях про-

является в виде ступенчатого понижения рельефа. Учитывая разную крутизну прямых ветвей ВАХ, характерных для контакта с GaAs и ZnSe, легко видеть, что для поддержания туннельного тока неизменным система обратной связи СТ микроскопа должна при сканировании области ZnSe приводить иглу в более тесный контакт с поверхностью. Поэтому можно думать, что это понижение в СТМ топографии носит чисто электронную природу. Это предположение также согласуется с данными недавних исследований скола одиночного гетероперехода GaAs/ZnSe методом атомно-силовой микроскопии (ACM), которые показали, что никакого реального скачка рельефа в области гетерограницы на сколе не возникает [9].

Обращает на себя внимание довольно сильное, на уровне 100 нм, размытие изображения гетерограницы образца с высоким барьером. Это размытие заметно превышает топографическую резкость записи края скола на рис. 2, a, по которой можно приблизительно оценить разрешение СТ микроскопа на данных структурах в 50 нм. Близкое по величине размытие одиночного гетероперехода ZnSe/GaAs наблюдалось и в упоминавшихся ACM исследованиях, где оно связывалось с нарушениями стехиометрического состава в области гетероперехода.

Разное проявление области гетероперехода исследованных образцов также хорошо видно в CITS-изображениях (рис. 1, b и 2, b), которые были получены одновременно с данными топографии. Вдоль вертикальной оси отложены значения туннельного тока, измеренные в каждой точке сканирования при отключенной обратной связи и при фиксированном значении $U_t = -4$ В. Характеризуя CITS-изображение для образца с низким барьером (рис. 1, b), следует отметить его плавность, отсутствие сильных выбросов тока. Наблюдаемое слабое увеличение тока в узком слое GaAs вблизи гетерограницы мы обсудим позднее. Несколько иной характер CITS-изображения был обнаружен в случае образца с высоким барьером (рис. 2, b). Вдоль гетерограницы со стороны слоя ZnSe протянулась полоса шириной до 300 нм с большими (диапазон звачений) токами на рис. 2, b на порядок больше, чем на рис. 1, b) выбросами тока. Большие и нерегулярные выбросы тока в области рассматриваемой полосы указывают на дефектность приграничных слоев ZnSe. Именно в этой области наблюдались ВАХ типа С. Большая крутизна ВАХ в этом случае, очевидно, отвечает и за некоторый скорее всего электронной природы подъем рельефа в узкой полосе справа и слева от гетерограницы на СТМ топографии на рис. 2, a. Выполаживание CITS-изображения вдали от интерфейса свидетельствует об улучшении качества последующих слоев ZnSe. Отметим, что ширина наблюдаемой полосы близка к известным величинам для релаксации напряжений в ZnSe при росте на GaAs [9].

Вернемся теперь к слабому нарастанию тока в узком слое GaAs вблизи гетерограницы в образце с малым барьером (см. рис. 1, a). Полученные нами данные показывают, что этот эффект имел место для всех исследовавшихся образцов и, похоже, не зависел от величины электрического барьера в гетероструктурах. На рис. 4 приведены CITS-изображения, обрезанные на уровне малых туннельных токов, для образцов с различными величинами электрических барьеров. Видно, что в каждом случае нарастание тока начинается еще до гетерограницы, причем примерно на одном и том же расстоянии 300–400 нм. Это наблюдение свидетельствует об изменении в ходе процесса выращивания слоев ZnSe также и свойств подложки GaAs на значительную

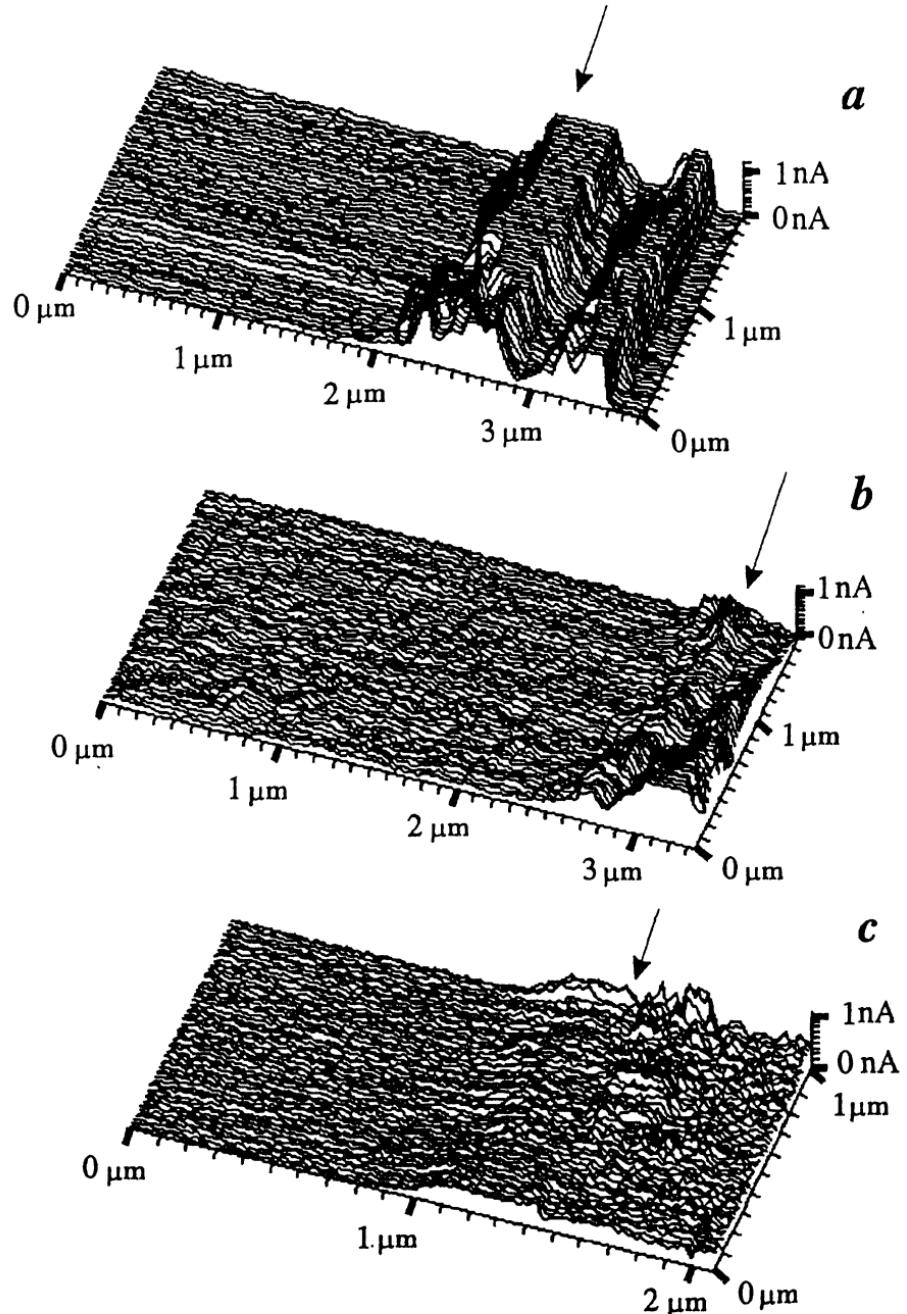


Рис. 4. CITS-изображения, обрезанные на уровне малых токов, для образцов с различными величинами барьера. (а) — образец с максимальным, (б) — с промежуточным и (с) — с минимальным значением барьера. Стрелками отмечены положения гетеропереходов.

глубину. Можно предположить, что наблюдаемый эффект связан с диффузией Zn в GaAs. Исследования спектров катодолюминесценции гетероперехода ZnSe/GaAs при различной глубине возбуждения подложки электронным лучом [10] показали, что диффузия цинка действительно имеет место и при сравнимых временах выращивания слоев и температурах эпитаксии распространялась в глубину как раз на несколько десятых микрона. Отметим, что слабое увеличение токов в обсуждаемом участке CITS-изображений коррелирует с представлениями о видоизменении ВАХ в вырожденных кристаллах n -GaAs при небольшой компенсации за счет введения акцепторной примеси [11].

Рассмотренные результаты работы в своей совокупности позволяют сделать некоторые заключения о природе электрических барьеров в исследовавшихся нами образцах гетероструктур n -ZnSe/ n -GaAs. Прежде всего представляется, что разрыв зоны проводимости (ΔE_c) на гетерогранице не может являться причиной в нашем случае. Действительно, как было показано в работе [12], при задававшихся нами значениях J_{Se}/J_{Zn} в интервале 0.65–1.0 на начальной стадии роста $\Delta E_c \sim 0.3$ эВ и мало меняется от образца к образцу. Также представляется незначительной и роль диффузии Zn в подложку GaAs. Наблюдаемые вплоть до самой гетерограницы слабые изменения в форме ВАХ для GaAs вряд ли могут быть свидетельством сильной диффузии Zn, приводящей к заметной компенсации вырожденных доноров в приграничной области.

Естественной причиной возникновения барьеров в исследовавшихся нами образцах ZnSe/GaAs представляется дефектность приграничного слоя ZnSe. Ее снижение в образцах, наблюдаемое на рис. 2 и 1, а также на рис. 4, сопровождается уменьшением регистрируемых барьеров. Интересно отметить, что наименьшие барьеры наблюдались нами в образцах, выращенных при соотношении потоков J_{Se}/J_{Zn} , несколько меньших единицы. Это наблюдение коррелирует с результатами работы [12], где было обнаружено, что стехиометрический состав слоя ZnSe достигается в Zn-стабилизованных условиях роста.

В заключение отметим, что проведенные нами первые СТМ(С) исследования сколов гетероструктур ZnSe/GaAs показали возможность получения этими методами, даже в комнатных условиях, важных данных о структурных и электрических свойствах гетеропереходов II-VI/III-V. Этому в значительной мере способствует одновременный анализ СТМ топографии и CITS-изображений изучаемых поверхностей. Результаты выполненных исследований позволяют предположить, что одной из важных причин возникновения электрических барьеров на гетеропереходе n -ZnSe/ n -GaAs является несовершенство структуры слоев ZnSe на гетерогранице.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Международного научного фонда.

Список литературы

- [1] M.A. Haasse, J. Qui, J.I. DePuydt, H. Cheng. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1272 (1991).
- [2] A.V. Nurmikko, R.L. Gunshor. *Proc. 22th Int. Conf. on Physics of Semicond.*, Vancouver, Canada (1994) p. 27.
- [3] S.Guha, H. Munekata, L.L. Chang. *J. Appl. Phys.*, **73**, 2294 (1993).

- [4] N. Nakayama, S. Itoh, H. Okuyama, M. Ozawa, T. Ohata, K. Nakano, M. Ikeda, A. Ishibashi, Y. Mori. Electron. Lett., **29**, 2194 (1993).
- [5] R.M. Feenstra. Semicond. Sci. Technol., **9**, 2157 (1995).
- [6] S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, H.S. Park, T.I. Kim, P.S. Kop'ev. *Abstracts VII European Workshop on MBE*, Sierra-Nevada, Spain, March 21-24 (1995) p. 119.
- [7] A.B. Ankudinov, I.E. Berishov, P.M. Solntsev, A.N. Titkov. Письма ЖТФ. **19** (23), 94 (1993).
- [8] M. Tanimoto, Y. Nakano. J. Vac. Sci. Technol., **A8**, 553 (1190).
- [9] I. Sueyoshi, M. Hoshiyama. Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 3784 (1994).
- [10] H.T. Lin., D.H. Rich, D.B. Wittry. J. Appl. Phys., **75**, 8080 (1994).
- [11] R.M. Feenstra, J.A. Storscio, J. Tersoff, A.P. Fein. Phys. Rev. Lett., **58**, 1192 (1987).
- [12] L. Vanzetti, A. Bonanni, L. Sorba, A. Franciosi, M. Lomascolo, D. Greco, R. Cingolani. Proc. 22th Int. Conf. on Physics of Semicond., Vancouver, Canada (1994) p. 767.

Редактор В.В. Чалдышев

Scanning Tunnelling Microscopy and Spectroscopy of the Cleavages of ZnSe/GaAs Heterostructures.

*A.V. Ankudinov, A.N. Titkov, S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, N.M. Schmidt,
P.S. Kop'ev.*

A.F. Ioffe Physical-Technical Institute, RAS, 26 Polytechnicheskaya,
St. Petersburg 194021, Russia

Ambient scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of the cleavages of n -ZnSe/ n -GaAs heterostructures have been carried out for the first time. The presented study demonstrates a possibility to reveal of these methods the important data of structural and electrical properties of II-VI/III-V heterojunctions. Analysis of obtained results permits to suppose that one of the reasons of the existence of electrical barrier on n -ZnSe/ n -GaAs heterojunction is structural imperfection of ZnSe layers near the heterointerface.
