

УДК 539.216.2

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЕНОК CdTe, ПОЛУЧЕННЫХ СИНТЕЗОМ ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА GaAs

Р. В. Абдуллин, Ю. В. Аграфенин, А. К. Гутаковский, И. Г. Неизвестный,  
И. В. Сабина, В. Н. Шерстякова, В. Н. Шумский

Исследованы особенности структуры и свойств пленок CdTe на (100) GaAs, полученных синтезом из МОС при больших скоростях роста. Структурное совершенство эпитаксиальных слоев CdTe изучалось с помощью рентгенограммы качания, электронографии и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что пленки CdTe являются монокристаллическими, с ориентацией (100) и по качеству не уступают объемным образцам. Пленки имели *n*-тип проводимости, удельное сопротивление  $10^6$ — $5 \cdot 10^6$  ом·см, подвижность  $870$  см<sup>2</sup>/В·с при концентрации  $1.5$ — $2 \cdot 10^9$  см<sup>-3</sup>. Из измерения спектров фотолюминесценции при  $77^\circ$  слоев, выращенных при разных температурах, определены полосы излучения, связанные с вакансиями кадмия, обнаружена ранее не описанная полоса излучения с  $h\nu \approx 1.18$  эВ.

Высокое совершенство и относительная доступность GaAs привели к широкому использованию его в качестве подложек для выращивания пленок CdTe методами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и синтеза из металлоорганических соединений (МОС) [1-3].

Особенностью роста теллурида кадмия на (100) GaAs является ориентация пленок как в плоскости (100), так и (111). Структурное совершенство, определяемое по рентгеновскому анализу и спектрам фотолюминесценции, растет при переходе от (100) CdTe // (100) GaAs к (111) CdTe // (100) GaAs и к (111) CdTe // (111) GaAs [4-5].

Кристаллическое совершенство пленок CdTe оценивается по измерению полуширины пика (ПП) кривых качания. Для пленок (111) CdTe эта величина обычно составляет  $150''$ , а для (100) CdTe —  $300''$  [5]. Лучший результат достигнут в [5], где ПП составляет  $95$  угл. с для пленки толщиной  $5$  мкм. При исследовании спектров фотолюминесценции качество пленок оценивается также по отношению интенсивности полосы краевого излучения, обусловленного экситонными переходами к полосе излучения с энергией  $h\nu \approx 1.45$ — $1.46$  эВ, обычно связываемой с дефектами.

Режимы роста, приводящие к получению пленок CdTe с различной ориентацией, исследовались многими авторами, но результаты, приводимые ими, достаточно противоречивы.

Рост (111) CdTe на (100) GaAs при синтезе из МОС связывался [6] с отсутствием окислов на поверхности GaAs, в то время как (100) CdTe образовывался, когда подложка не подвергалась отжигу для удаления окислов. Однако исследование состава поверхности оже-спектрометрическими методами [7] позволило установить, что и при полной десорбции окислов наблюдается рост (100) CdTe, причем рост (100) CdTe осуществляется по трехмерному механизму и связан с взаимодействием теллура с поверхностью GaAs, стабилизированной галлием вследствие отжига. В [6] утверждается, что нет соответствия между скоростью роста ( $v_p$ ), температурой подложки ( $T_n$ ) и ориентацией, в то время как в [7] (100) CdTe растет при более низких, а в [8] — при более высоких  $T_n$ . Автор [9] обнаружил, что рост (100) CdTe наблюдается при малых  $v_p$  и  $T_n = 450$ — $540$  °С,

а при  $v_p \approx 4$  мкм/ч ориентация пленки менялась на (111). Рост (100) CdTe в работе [5] связывается с избытком теллура.

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей структуры и свойств пленок CdTe на (100) GaAs, полученных синтезом из  $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$  при больших скоростях роста пленки.

### Методика эксперимента

Рост пленок CdTe осуществлялся в проточной газотранспортной системе при атмосферном давлении в горизонтальном кварцевом реакторе с холодными стенками. Источники Cd и Te —  $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$  — находились при  $T = 20^\circ\text{C}$ . Необходимое соотношение потоков  $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$  устанавливалось через отдельный газообводный канал, и полный поток вместе с разбавляющим газом-носителем (водородом) затем подавался в реактор, который предварительно трехкратно откачивался до давления 0.2 Па с последующим напуском водорода.

Подложки GaAs марки АГП и АГЧТ, ориентированные с отклонением  $5^\circ$  от (100) и (111) перед ростом проходили стандартную обработку и помещались на кварцевый подложкодержатель со встроенным нагревателем. Температура роста изменялась в диапазоне  $340\text{--}410^\circ\text{C}$ . Непрореагировавшая часть паров МОС после выхода из реактора подвергалась разложению в крекинг-колонке, нагретой до  $800^\circ\text{C}$ , и затем продукты разложения высаживались в колонке, охлажденной до температуры жидкого азота.

Для изучения кристаллографического совершенства и электрофизических свойств пленок CdTe были сняты рентгенограммы качания, использовались электронография и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), измерены эффект Холла и ФЛ.

Исследования методом ПЭМ проводили на электронном микроскопе ЭМ-200, оборудованном гониометрическим столиком ГС-3 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Тонкие фольги для ПЭМ препарировались химической полировкой при постоянном перемешивании травителя. В качестве травителя использовался 2%-ный раствор элементарного брома в  $\text{HBr}$ , который одинаково хорошо полирует как CdTe, так и GaAs. Скорость травления составляла  $\sim 7$  мкм/мин. Для анализа внутренней структуры пленок и границ раздела образцы уточнялись как со стороны подложки, так и со стороны пленки. В последнем случае толщина стравленной пленки и, следовательно, местоположение прозрачного для электронов участка пленки относительно эпитаксиальной поверхности определялись скоростью и временем травления.

Были изучены пленки толщиной 3, 14 и 30 мкм. В каждом случае анализировалась структура как приповерхностной области пленки, так и области вблизи металлургической границы. ФЛ измерялась по стандартной методике с использованием He—Ne лазера мощностью 10 МВт и спектрального монохроматора МДР-3 с обратной линейной дисперсией 2.6 нм/мм.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Измерение эффекта Холла на образцах стандартной геометрии, изготовленных фотолитографическими методами, с индиевыми контактами показало, что все пленки обладали проводимостью  $n$ -типа с удельным сопротивлением при комнатной температуре  $\rho = 10^5\text{--}5 \cdot 10^6$  Ом·см. Максимальная подвижность составляла  $870$  см<sup>2</sup>/В·с при концентрации электронов  $n = 1.5 \cdot 10^9$  см<sup>-3</sup>, а в среднем была около  $600$  см<sup>2</sup>/В·с. Такие значения подвижности сравнимы с известными для объемных монокристаллов  $\sim 1000$  см<sup>2</sup>/В·с и свидетельствуют о хорошем качестве пленок.

Полуширина пика (ПП) на рентгенограммах качания при  $T_p = 340\text{--}370^\circ\text{C}$  не зависит от температуры. Существенно более сильное влияние оказывает толщина пленки. При увеличении  $d$  от 2 до 14 мкм ПП уменьшается от  $900\text{--}1000$  до  $330$  угл. с. Увеличение  $T_p$  до  $410^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению ПП. Минимальное значение ПП, полученное в эксперименте, было равно  $150''$  при  $T_p = 410^\circ\text{C}$  и  $d = 30$  мкм.

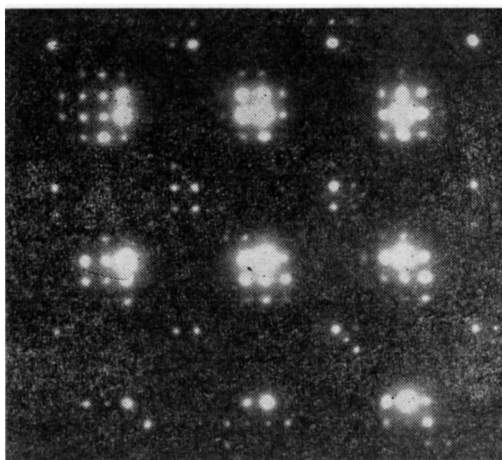


Рис. 1. Микродифракционная картина от границы пленки—подложка (100) GaAs

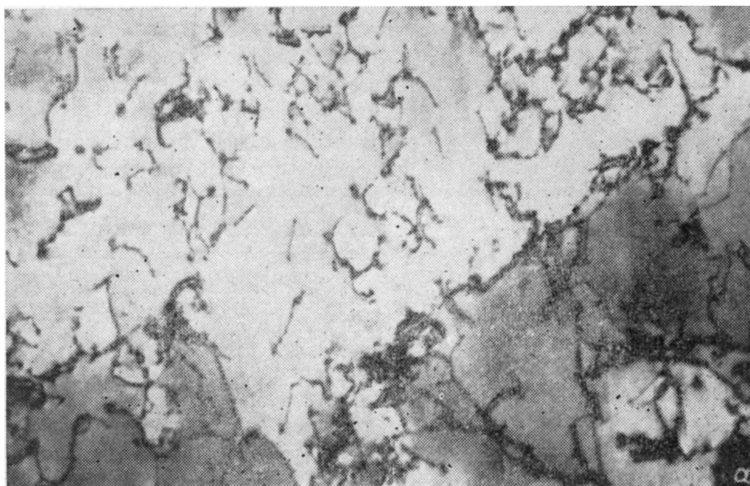


Рис. 2. Структура пленок CdTe на (100) GaAs.

По данным ПЭМ, все изученные пленки являются монокристаллическими, эпитаксиально ориентированными относительно подложки и имеют ориентацию (100). На рис. 1 приведена типичная микродифракционная картина, возникающая при дифракции электронов, проходящих сквозь тонкую фольгу, имеющую прозрачную для электронов область вблизи гетерограницы. Отчетливо видны рефлексы от пленки, от подложки, а также дополнительные отражения, которые связаны с эффектами многократной дифракции. Величина рассогласования периодов решетки пленки и подложки ( $f$ ), вычисленная по микродифракционным картинам, не зависит от толщины пленок CdTe и составляет 14.6 %, что совпадает с ожидаемым значением. Этот факт указывает на отсутствие деформации кристаллической решетки пленки и на полную релаксацию гетероэпитаксиальных напряжений.

Основным типом дефектов структуры объема эпитаксиальных слоев являются прорастающие дислокации, которые наблюдались во всех изученных образцах. Плотность этих дислокаций максимальна вблизи гетерограницы и составляет более  $10^{10}$  см $^{-2}$  (рис. 2, а). По мере увеличения толщины пленки плотности дислокаций, прорастающих на ростовую поверхность, уменьшается до  $5 \cdot 10^6$  см $^{-2}$  при толщине 30 мкм (рис. 2, б). Прорастающие дислокации, по-видимому, являются концами дислокаций несоответствия, образующих в гетерогранице дислокационную сетку, которая обеспечивает аккомодацию решеток пленки и подложки. Уменьшение плотности прорастающих дислокаций по мере увеличения толщины пленки происходит за счет аннигиляции дислокаций разного знака.

Фотолюминесценция (ФЛ) образцов CdTe на подложках GaAs марки АГП и АГЧТ измерялась при  $T=77$  °К. Исследовались нелегированные образцы, выращенные при разных температурах, а также легированные оловом при температуре роста 450 °С. Легирование осуществлялось путем подачи в зону роста паров тетраметилолова (CH $_3$ ) $_4$ Sn. Принципиального отличия в спектрах ФЛ, выращенных на подложках разных марок, не наблюдалось.

Типичные спектры ФЛ образца CdTe, полученного при разных температурах роста, представлены на рис. 3. При  $T_r=355$  °С в спектре наблюдаются три полосы излучения: крайняя с энергией 1.58 эВ и две полосы в примесной области с энергиями 1.43 и 1.18 эВ (рис. 3, кривая 1). По интенсивности полоса с  $h\nu \approx 1.18$  эВ значительно превосходит первые две. С повышением температуры роста интенсивность этой полосы уменьшается (кривая 2). При  $T_r=410$  °С в спектре наблюдается одна полоса с  $h\nu \approx 1.43$  эВ. Для образцов CdTe, легированных оловом, в спектре наблюдается широкая полоса излучения с максимумом 1.46 эВ.

Крайняя полоса излучения с  $h\nu \approx 1.58$  эВ, связанная с рекомбинацией свободного экситона [8, 10], имеет слабую интенсивность и при данной температуре более подробно энергетически не разрешается. Однако ее присутствие в спектрах ФЛ при 77 °К указывает на монокристаллическую структуру образцов.

Пик излучения при  $h\nu \approx 1.454-1.459$  эВ, наблюдаемый в ряде работ [8, 10-12], связывается с рекомбинацией на акцепторном комплексе типа  $V_{Cd}D$ , который представляет собой комбинацию двухзарядную вакансию Cd и донорную примесь и имеет энергию активации 0.15 эВ. Для данных образцов, по-видимому, олово в качестве донора взаимодействует с вакансией Cd и образует комплекс типа  $V_{Cd}2Sn$ , ответственный за полосу излучения 1.46 эВ. Необходимо отметить, что

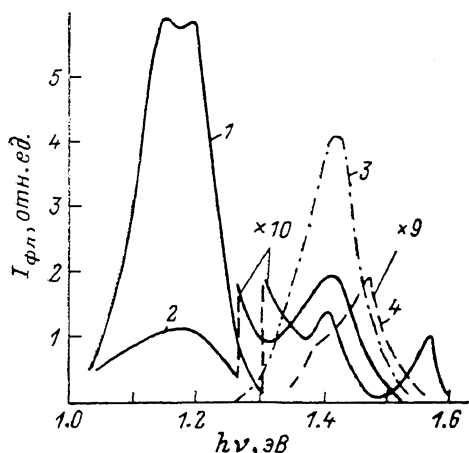


Рис. 3. Спектры ФЛ эпитаксиальных слоев CdTe на GaAs, выращенные при разных температурах.

1 —  $T_r=355$ , 2 — 370, 3 — 410 °С, 4 — легированные Sn при  $T_r=450$  °С.

наблюдаемую в нелегированных слоях полосу с  $h\nu \approx 1.43$  эВ, интенсивность которой растет с повышением температуры роста, а следовательно, с увеличением нестехиометричности состава растущей пленки, также можно связать с дефектами, обусловленными вакансиями Cd.

Полоса излучения с  $h\nu \approx 1.18$ , обусловленная рекомбинацией на глубоком уровне, не наблюдалась ранее в образцах CdTe, выращенных МЛЭ и синтезом из МОС. В настоящий момент идентификация ее затруднительна. Однако исходя из динамики этой полосы излучения в зависимости от температуры роста слоев CdTe можно предположить, что при низких температурах роста излучательная рекомбинация определяется дефектом или примесью, не связанными с вакансиями Cd. С увеличением температуры, по-видимому, происходит или залечивание дефекта или примесь, ответственная за уровень 1.18 эВ, начинает активно взаимодействовать с  $V_{Cd}$ .

### Выводы

В открытой газотранспортной системе при атмосферном давлении путем синтеза из паров металлоорганических соединений на подложках (100) GaAs выращены эпитаксиальные слои (100) CdTe  $n$ -типа проводимости.

Исследовано структурное совершенство эпитаксиальных слоев (100) CdTe и показано, что они не уступают по качеству объемным образцам.

В спектрах ФЛ слоев, выращенных при температуре ниже 400 °С обнаружена ранее не описанная полоса излучения с  $h\nu \approx 1.18$  эВ.

### Литература

- [1] Otsuka N., Kolodziejski L. A., Gunshor R. L. et al. Appl. Phys. Lett., 1985, v. 46, N 9, p. 860—862.
- [2] Bhat Ishwara B., Taskar Nikhi R., Ghandhi Sorab K. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, v. 4, N 4, p. 2230—2233.
- [3] Mar H. A., Chee K. T., Salansky N. Appl. Phys. Lett., 1984, v. 44, N 2, p. 237.
- [4] Dinan J. H., Qadri S. B. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, v. 4, N 4, p. 2158—2161.
- [5] Feldman R. D., Kisker G. W., Austin R. F. et al. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, v. 4, N 4, p. 2234—2238.
- [6] Lu P.-Y., Williams L. M., Chu N. G. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, v. 4, N 4, p. 2137—2140.
- [7] Kolodziejski L. A., Gunshor R. L., Otsuka N., Choi C. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, v. 4, N 4, p. 2150—2152.
- [8] Bean R. C., Zanio K. R., Hay K. A. et al. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, v. 4, N 4, p. 2153—2157.
- [9] Anderson Philip L. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, v. 4, N 4, p. 2162—2168.
- [10] Nakamura K., Nikita M., Asano H., Terada A. Jap. J. Appl. Phys., 1982, v. 21, N4, p. 665—666.
- [11] Wang C. H., Cheng K. Y., Yang S. J. Appl. Phys. Lett., 1985, v. 46, N 10, p. 962—964.
- [12] Schmit J. L. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, v. 4, N 4, p. 2141—2149.

Институт физики полупроводников  
СО АН СССР  
Новосибирск

Поступило в Редакцию  
19 сентября 1987 г.