

Самопроизвольная модуляция состава при молекулярно-лучевой эпитаксии $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(301)$

И. В. Сабинина¹⁾, А. К. Гутаковский, Ю. Г. Сидоров, А. В. Латышев

Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 7 июля 2011 г.

Обнаружен эффект самопроизвольной модуляции состава твердого раствора в пленках $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках $\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{GaAs}(301)$. Исследование микроморфологии поверхности пленок в атомно-силовом микроскопе и микроструктуры пленок в просвечивающем электронном микроскопе позволило установить, что в процессе эпитаксиального роста при температуре выше оптимальной на поверхности пленок $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(301)$ формируется периодическая система ориентированных в направлении $[010]$ макроступеней, разделенных террасами (100) . Рост пленки однородного состава оказывается возможным только на фронте макроступеней и невозможным на террасах (100) , на которых происходит рост слоистой структуры с модуляцией состава в направлении $[100]$ с периодом в несколько десятков ангстрем. Наблюдающееся явление объясняется пониженной адсорбцией атомов ртути на плоскости (100) .

Современная молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) и парофазовая эпитаксия позволяют производить высококачественные III–V и II–VI тройные полупроводниковые растворы. В течение последних 25 лет было обнаружено, что при некоторых условиях роста может происходить самопроизвольная модуляция состава или CuPt-упорядочение в процессе эпитаксиального роста широкого ряда тройных твердых растворов соединений III–V [1, 2]. Модуляция состава в эпитаксиальном слое чаще всего наблюдается в направлении, параллельном плоскости роста (латеральная модуляция), и в некоторых случаях – вдоль направления роста (вертикальная сверхрешетка) [2, 3]. Латеральная модуляция состава часто наблюдается вдоль направлений $[110]$ и $[\bar{1}10]$ для ориентации подложки (100) . В настоящее время механизм разделения фаз не установлен. Модуляция состава и CuPt-упорядочение в эпитаксиальных пленках существенно влияют на их оптоэлектронные свойства. В пленках с такой самоорганизацией твердого раствора наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны по сравнению с полностью однородным твердым раствором [1, 2, 4]. Таким образом, создавая упорядочение или модуляцию состава в пленках с фиксированным средним составом, можно получить материал с новыми оптоэлектронными свойствами.

В настоящей работе приводятся результаты анализа рельефа ростовой поверхности пленок $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(301)$ методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и прямого наблюдения в этих пленках

методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) наноструктур с модуляцией состава, которые самопроизвольно формируются в процессе МЛЭ при повышенной температуре. Пленки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ толщиной 8–10 мкм выращивались методом МЛЭ на подложках $\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{GaAs}$ с ориентацией (301) . Процедура выращивания гетероэпитаксиальных структур $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ на подложках из GaAs методом МЛЭ описана в работе [5]. Микроморфология ростовой поверхности исследовалась на атомно-силовом микроскопе Solver P-47H (NT-MDT) в полуконтактном методе. Микроструктура пленок анализировалась методом просвечивающей электронной микроскопии поперечных срезов на электронном микроскопе JEM-4000EX (JEOL) при ускоряющем напряжении 250 кВ. Поперечные срезы для ПЭМ препарировались с использованием локального химико-механического утонения без использования ионного травления [6].

Исследование морфологии поверхности пленок $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(301)$, выращенных методом МЛЭ, в АСМ обнаруживает два типа рельефа ростовой поверхности. Это изотропный рельеф, когда холмы и долины распределены статистически и анизотропный, когда холмы и долины вытянуты преимущественно вдоль одного направления [7]. При этом первый тип рельефа доминирует в оптимальных условиях эпитаксии при температуре $T_{\text{opt}} \pm 5^\circ\text{C}$, а второй – при повышении температуры эпитаксии. Показанное на рис. 1а АСМ-изображение является примером анизотропного квазипериодического рельефа, наблюдаемого на поверхности пленки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(301)$ толщиной 10 мкм с расстоянием между волнами

¹⁾ e-mail: sabinina@isp.nsc.ru

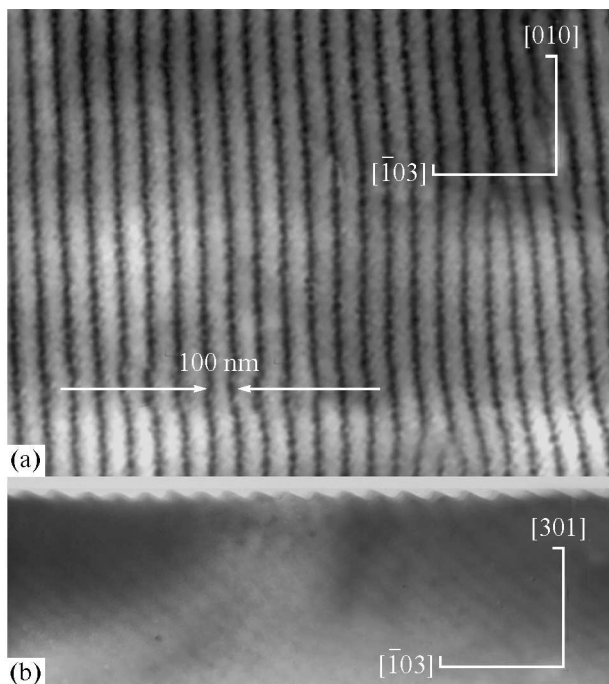


Рис. 1. Изображение анизотропного рельефа на поверхности пленки $Cd_xHg_{1-x}Te(301)$ в АСМ (а) и в ПЭМ (б) в полюсе (010)

порядка 100 нм. Анизотропный рельеф можно определить как систему ориентированных макроступеней. Согласно АСМ-исследованиям в пленках, выращенных при предельно высокой температуре ($T_{\text{орт}} + 25^\circ\text{C}$), макроступени ориентированы вдоль направления [010] [8]. В таких пленках были обнаружены анизотропия электропроводимости (при этом коэффициент анизотропии, представляющий собой отношение проводимостей по направлениям вдоль и поперек макроступеней, достигает 10 при 77 К) и более пологая спектральная зависимость коэффициента пропускания света в области края собственного поглощения по сравнению с пленками без анизотропии электропроводимости при одинаковой толщине и близких составах [9]. Отжиг таких пленок при температуре 220–240 °С в течение нескольких десятков часов приводил к исчезновению анизотропии электропроводимости и особенностей в спектрах пропускания света и фотопроводимости. Было сделано предположение о том, что пленки $Cd_xHg_{1-x}Te(301)$ с аномальными свойствами имеют структуру в виде периодической системы наностенок разного состава, расположенных вдоль направления роста. Отжиг приводит к диффузионному выравниванию состава и соответствующему изменению спектров пропускания и фотопроводимости. Они принимают

вид, свойственный образцам с изотропными свойствами. При этом длинноволновая граница спектра фотопроводимости после отжига сдвигается в коротковолновую область примерно на 8 мкм. Оценки показали, что для такого сдвига состава в соседних стенках должны иметь $x = 0.195$ и 0.270 ($\Delta x = 7.5\%$) после роста и одинаковый состав с $x = 0.233$ после отжига [10].

В настоящей работе исследована микроструктура пленок с анизотропным рельефом и аномальными свойствами. На поперечных срезах в ПЭМ проведено прямое наблюдение наноструктур, сформировавшихся в результате самопроизвольной модуляции состава твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te(301)$ в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии при предельно высокой температуре роста, $T \approx 210^\circ\text{C}$ (выше этой температуры происходит срыв роста из-за кристаллизации теллура). Были обнаружены две квазипериодические наноструктуры, состоящие из чередующихся слоев разного состава и отличающиеся друг от друга периодом и направлением модуляции состава твердого раствора. Одну из них, с периодом в несколько десятков нанометров, можно наблюдать при среднем увеличении в ПЭМ, другую, с периодом в несколько десятков ангстрем, – при высоком разрешении. Обе наноструктуры наблюдаются во всем объеме пленок с анизотропными свойствами от гетерограницы до поверхности (толщина пленок составляет 9–10 мкм).

Изображения в ПЭМ поперечного сечения [010] пленки $Cd_xHg_{1-x}Te(301)$ с анизотропным рельефом при разных увеличениях представлены на рис. 1б (приповерхностная область) и на рис. 2 (средняя область десятимикронной пленки). Квазипериодическая структура в виде наклонных к поверхности роста (301) слоев, имеющих разный контраст (темный/светлый), наблюдается во всем объеме пленки толщиной 10 мкм (рис. 2а). Угол α наклона слоев к поверхности роста (301) меняется от 20° у гетерограницы до 40° у поверхности, а толщина слоев – от 20 до 60 нм соответственно. Совокупность описанных выше экспериментальных результатов позволяет заключить, что разный контраст слоев обусловлен их разным составом. При высоком увеличении в области слоев с темным контрастом наблюдается кристаллическая структура однородного состава, тогда как в области слоев со светлым контрастом – слоистая квазипериодическая (рис. 2б). При высоком разрешении видно, что слоистая структура состоит из слоев разного состава толщиной в несколько межатомных расстояний, залегающих в плоскостях (100) (рис. 2с).

Анализ представленных ПЭМ-изображений позволяет сделать вывод о том, что при предельно высокой

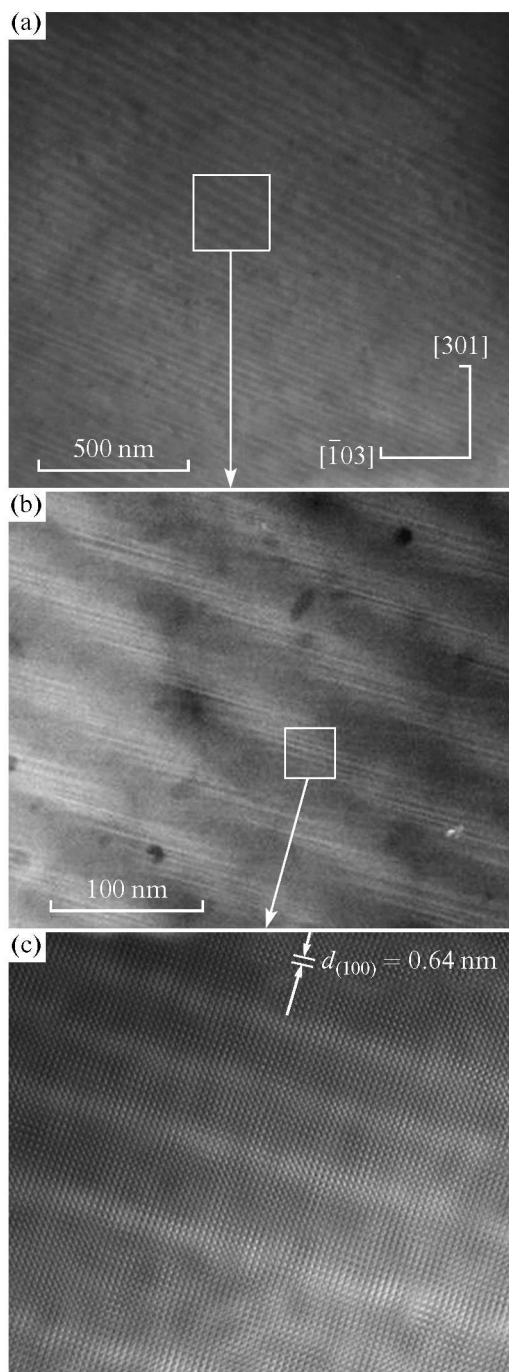


Рис. 2. ПЭМ-изображение поперечного сечения (010) пленки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(301)$, содержащей квазипериодические наноструктуры. (а) – Наноструктура с периодом от 20 до 60 нм, фрагмент средней области пленки. (б), (с) – Наноструктура с периодом в несколько десятков ангстрем с модуляцией состава в направлении [100]

температуре эпитаксии поверхность роста пленки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(301)$ представляет собой систему террас (100), разделенных макроступенями, ориентирован-

ными вдоль направления [010]. Макроступени могут формироваться в процессе роста за счет эшелонирования ступеней (101), которые изначально присутствуют на поверхности (301). Это соответствует результатам работы [11], в которой методом дифракции электронов высокой энергии на отражение было установлено, что растущая поверхность $\text{CdTe}(301)$ при повышенной температуре эпитаксии ограничена плоскостями (101) и (100). На рис. 3 представлена

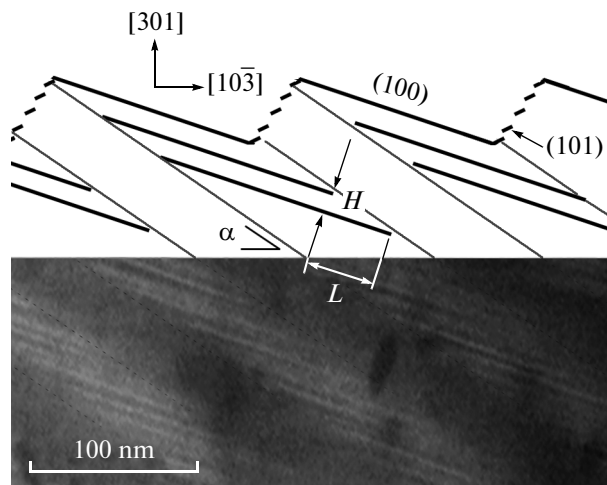


Рис. 3. Схематическое изображение поперечного сечения (010) пленки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(301)$, поясняющее появление слоев разного состава за счет роста на террасах (100) и макроступенях (101). Слои образуют с поверхностью (301) угол α , который определяется соотношением скоростей роста ступеней ($V_{[101]}$) и террас ($V_{[100]}$): $V_{[101]}/V_{[100]} \approx L/H$

схема поперечного сечения (010), поясняющая обсуждаемые экспериментальные результаты. Рост на террасах (100) происходит одновременно с ростом макроступеней в направлении [101]. Соотношением скоростей роста макроступеней и террас, $V_{[101]}/V_{[100]} \approx L/H$ (рис. 3), определяется угол наклона α слоев разного состава к поверхности роста (301). Из анализа ПЭМ-изображений следует, что $V_{[101]}/V_{[100]}$ меняется приблизительно от 9 у гетерограницы до 3 у поверхности. Этому соответствует изменение угла α от 20° до 40° . Кроме того, в процессе роста происходит изменение микроморфологии поверхности пленки: размер террас уменьшается от 300 нм у гетерограницы до 100 нм у поверхности, а высота макроступеней (пропорциональная ширине темных слоев на рис. 2а) увеличивается от 20 до 60 нм соответственно.

По-видимому, при предельно высокой температуре эпитаксии рост пленки $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(301)$ однородного состава оказывается возможным только на

фронте макроступеней с ориентацией (101) (темные слои на рис. 2а) и невозможным на террасах (100), на которых происходит рост слоистой структуры с модуляцией состава в направлении [100] (светлые слои на рис. 2а). Дальнейшее повышение температуры приводит к срыву роста из-за кристаллизации теллура.

При выращивании $Cd_xHg_{1-x}Te$ методом МЛЭ на поверхность поступают три потока компонентов: поток теллура, поток кадмия и поток ртути, с плотностями $[ат/с·см^2]$ J_{Te} , J_{Cd} и J_{Hg} соответственно. Теллур поступает на поверхность в виде двухатомных молекул. Соответственно, поток атомов теллура будет равен удвоенному потоку молекул. Рост $Cd_xHg_{1-x}Te$ в методе МЛЭ проводится при такой низкой температуре, что теллур не может реиспаряться. Когда созданы условия для полного связывания теллура с кадмием и ртутью, номинальная скорость роста $Cd_xHg_{1-x}Te$, V_{gr} [мкм/ч], определяется потоком теллура:

$$V_{gr} = (V_{CdTe} + V_{HgTe}) = A \times J_{Te}, \quad (1)$$

где A – коэффициент пересчета $[ат/с·см^2]$ в $[мкм/ч]$. Кадмий образует прочные связи с теллуrom и практически не реиспаряется. Поэтому номинальный состав $Cd_xHg_{1-x}Te$ определяется соотношением потоков теллура и кадмия:

$$x_{CdTe} = J_{Cd}/J_{Te} = V_{CdTe}/(V_{CdTe} + V_{HgTe}). \quad (2)$$

Для осуществления роста монокристаллической пленки $Cd_xHg_{1-x}Te$ необходимо обеспечить такие условия, при которых теллур, не связавшийся с кадмием, полностью связался бы с ртутью. Ртуть плохо адсорбируется. Поэтому приходится создавать высокие плотности потока ртути (примерно на два порядка выше плотности потока кадмия). Адсорбция ртути зависит от ориентации подложки и уменьшается с повышением температуры. На поверхности (301), состоящей из террас и макроступеней, образованных плоскостями (100) и (101) соответственно, коэффициент адсорбции ртути на плоскости (101) выше, чем на (100) [12]. Повышая температуру, можно создать условия, при которых при имеющемся потоке ртути на плоскостях (101), образующих макроступень, скорость встраивания ртути будет достаточной для полного связывания поступающего теллура, а на террасе (100) – нет. При неполном связывании теллура и неполном превращении его в соединения теллуридов он будет накапливаться на поверхности террасы (100) в свободном виде. В результате скорость роста на террасе (100) будет меньше, чем та, кото-

рую обеспечивает поток теллура (за счет уменьшения V_{HgTe} в уравнении (1)). Состав растущего слоя $Cd_xHg_{1-x}Te(301)$ будет отклоняться от номинального в сторону обогащения теллуридом кадмия (за счет уменьшения V_{HgTe} в уравнении (2)). На поверхности будет накапливаться свободный теллур. На подложке ориентации (100) это привело бы к срыву монокристаллического роста. На подложке ориентации (301) на участке ступени (101), примыкающем к террасе (100), создадутся условия для быстрого роста: большое количество свободного теллура, высокая плотность потока ртути, достаточная скорость адсорбции ртути. Поэтому верх слоя с высоким содержанием теллурида кадмия, образованного нормальным процессом роста (за счет зарождения и разрастания двумерных островков) на плоскости (100) (рис. 2с, светлые нанослои), за счет быстрого движения ступенек с ориентацией на фронте (101) образуется слой $Cd_xHg_{1-x}Te(301)$, в котором содержание теллурида кадмия будет ниже номинального вследствие образования теллурида ртути за счет использования накопившегося свободного теллура (темные нанослои). В результате прохождения ступенек (101) слой свободного теллура на террасе (100) исчерпается. Затем снова начнутся нормальный рост $Cd_xHg_{1-x}Te(301)$ на террасе (100) с образованием слоя с составом, большим номинального, и накопление свободного теллура. Чередование процессов нормального роста на поверхности террасы (100) и роста слоя за счет движения ступенек (101) приведет к формированию слоистой структуры с модуляцией состава в направлении [100]. Часть избыточного теллура, не связавшегося с ртутью на террасе (100), за счет поверхностной диффузии перетекает на поверхность макроступени, образованной плоскостями (101). В результате состав слоя $Cd_xHg_{1-x}Te(301)$, образованного ростом макроступени (101), должен отличаться от номинального в сторону большего содержания теллурида ртути. Чередование слоев, образованных ростом макроступеней (101) (в них значение x меньше номинального), со слоями, образованными ростом на террасах (100) (в них среднее значение x больше номинального), и формирует квазипериодическую наноструктуру, представленную на рис. 2а. Эта структура остается видимой на поперечных срезах (010) в ПЭМ после термического отжига пленок. Нанослои в плоскостях (100), так же как анизотропия электропроводимости, особенности спектров пропускания и фотопроводимости, исчезают. Это может быть вызвано диффузионным выравниванием состава твердого раствора. По-видимому, аномалии электрофизических свойств в пленках $Cd_xHg_{1-x}Te(301)$, выращенных при пре-

дельно высоких температурах, обусловлены обнаруженной в них квазипериодической наноструктурой с модуляцией состава в направлении (100) с периодом в несколько десятков ангстрем и амплитудой (по оценкам, сделанным в работе [10]) порядка 7.5%.

В результате исследования в ПЭМ поперечных срезов пленок $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(301)$ с анизотропным рельефом впервые обнаружены наноструктуры с модуляцией состава, которые самопроизвольно формируются при молекулярно-лучевой эпитаксии при предельно высокой температуре роста. Исследование микроморфологии поверхности пленок в АСМ и микроструктуры пленок в ПЭМ позволило установить, что в процессе эпитаксиального роста при повышенной температуре на поверхности пленок $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}(301)$ формируется периодическая система ориентированных в направлении [010] макроступеней, разделенных террасами (100). На фронте макроступеней (101) и на террасах (100) растут слои с разным составом твердого раствора. Это приводит к формированию квазипериодической наноструктуры с периодом в несколько десятков нанометров во всем объеме пленки. Направление модуляции состава в этой квазипериодической структуре зависит от соотношения скоростей роста макроступеней и террас. При этом рост пленки однородного состава оказывается возможным только на фронте макроступеней и невозможным на террасах (100), на которых происходит рост слоистой структуры с периодом в несколько десятков анг-

стрем и с модуляцией состава в направлении [100]. Наблюдаемое явление объясняется пониженной адсорбцией атомов ртути на плоскости (100).

1. R. T. Lee, C. M. Fetzner, S. V. Jun et al., *J. Cryst. Growth*. **233**, 490 (2001).
2. C. M. Fetzner, R. T. Lee, G. B. Stringfellow et al., *J. Appl. Phys.* **91**, 199 (2002).
3. R. D. Twisten, D. M. Follstaedt, S. R. Lee et al., *Phys. Rev. B* **60**, 13619 (1999).
4. M. Millunchick, R. D. Twisten, S. R. Lee et al., *MRS Bull.* **22**, 27 (1997).
5. Yu. G. Sidorov, S. A. Dvoretzky, N. N. Mikhailov et al., *Proceedings SPIE* **4355**, 228 (2001).
6. I. V. Sabinina and A. K. Gutakovsky, *Ultramicroscopy* **45**, 411 (1992).
7. I. V. Sabinina, A. K. Gutakovsky, Yu. G. Sidorov, and A. V. Latyshev, *J. Cryst. Growth*. **274**, 339 (2005).
8. И. В. Сабина, А. К. Гутаковский, Ю. Г. Сидоров и др., *Поверхность, Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* **2**, 48 (2008).
9. П. А. Бахтин, В. С. Варавин, С. А. Дворецкий и др., *Автометрия* **2**, 83 (2002).
10. П. А. Бахтин, В. С. Варавин, С. А. Дворецкий и др., *Физика и техника полупроводников* **37**, 1369 (2003).
11. М. В. Якушев, Д. В. Брунев, Ю. Г. Сидоров, *Поверхность, Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* **1**, 89 (2010).
12. R. J. Koestner and H. F. Schaake, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**(4), 2834 (1988).