

УДК 621.378.35

**ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ ZnSe
И ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ZnCdSe/ZnSe,
ВЫРАЩЕННЫЕ ИЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ,
ДЛЯ ЛАЗЕРОВ С НАКАЧКОЙ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ**

В. И. Козловский, А. Б. Крыса, П. И. Кузнецов, А. С. Насибов,
А. Н. Печенов, Ю. М. Попов, В. Г. Тихонов, Г. Г. Якушева

Исследована катодолуминесценция (КЛ) эпитаксиальных слоев ZnSe и ZnCdSe, двойных гетероструктур ZnSe/ZnCdSe/ZnSe и периодических структур ZnCdSe/ZnSe с числом ZnCdSe ям до 100, выращенных из элементоорганических соединений на подложке GaAs с ориентацией (100). Из слоя ZnSe и периодических структур созданы лазеры с продольной накачкой сканирующим электронным пучком и исследованы их характеристики.

Одним из перспективных использований полупроводниковых лазеров с накачкой электронным пучком является создание на их основе лазерных электронно-лучевых трубок (ЛЭЛТ) и полноцветного лазерного телевизионного проектора высокой четкости [1]. Активные элементы – лазерные экраны ЛЭЛТ изготавливались до сих пор из объемных кристаллов соединений II-VI групп периодической системы. Эта технология имеет ряд недостатков, которые сдерживают ее промышленное освоение. Лазерные экраны из объемных кристаллов имеют слишком высокие пороги генерации, а также недостаточно большой срок службы при комнатной температуре. Последнее связано с деградацией клевого слоя, входящего в устройство лазерного экрана. Существенное уменьшение порога генерации может быть достигнуто путем использования квантоворазмерных структур, выращенных с помощью низкотемпературной эпитаксии [2].

Технология, необходимая для выращивания таких структур, в принципе аналогична технологии, успешно используемой в настоящее время для изготовления синие-зеленых лазерных диодов [3 - 5], хотя имеется и ряд различий. Структуры для лазерных экранов ЛЭЛТ должны быть типа поверхностно излучающих лазеров с вертикальным резонатором (так называемых VCSEL) и иметь достаточную толщину для получения мощности генерации порядка 1 Вт с одного элемента разложения. Ростовая подложка в перспективе должна быть прозрачной для генерируемого излучения. Кроме того, проблема однородности этих структур является одной из наиболее серьезных.

Первая реализация лазера на квантоворазмерной структуре из соединений II-VI групп с продольной накачкой электронным пучком была реализована на сверхрешетке ZnCdSe/ZnSe , выращенной методом молекулярно-лучевой эпитаксии [6]. В данном сообщении описаны лазерные экраны из эпитаксиальных слоев ZnSe и периодических структур ZnCdSe/ZnSe , выращенных методом эпитаксии из элементоорганических соединений. Несмотря на перспективность данного метода для промышленного освоения, успехи, достигнутые с его помощью, до сих пор ограничиваются получением генерации на эпитаксиальном ZnSe при 80 K [7].

Исследовались эпитаксиальные слои ZnSe и ZnCdSe , двойные гетероструктуры ZnSe/ZnCdSe/ZnSe и периодические структуры ZnCdSe/ZnSe с числом периодов до 100, выращенные при $300 - 500^\circ \text{C}$ на подложках GaAs с ориентацией (100) и диаметром 40 мм с использованием диэтилцинка, диметилселенида и диметилкадмия в качестве исходных материалов и водорода в качестве несущего газа. Был использован новый горизонтальный реактор атмосферного давления со специальным устройством, обеспечивающим вращательное и возвратно-поступательное движение ростовой подложки для улучшения однородности толщины эпитаксиальных слоев.

Из эпитаксиальных слоев ZnSe и периодических структур с полной толщиной 5 - 15 мкм были изготовлены лазерные экраны. Сначала на ростовую поверхность было нанесено вакуумным распылением 12-слойное зеркальное покрытие из чередующихся четвертьволновых слоев SiO_2 и ZrO_2 (коэффициент отражения $R \simeq 0,95$), затем этой поверхностью структура приклеивалась к сапфировому оптически прозрачному диску, и после удаления подложки GaAs в селективном травителе $\text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ и частично (0,5 - 1,5 мкм) буферного слоя ZnSe в полирующем травителе $\text{CrO}_3 - \text{HCl}$ наносили аналогичным способом 16-слойное зеркальное покрытие $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ ($R \simeq 0,98$).

Излучательные свойства слоев и структур исследовались с помощью катодолуми-

несценции (КЛ) при $T = 40$ и 300 K, энергии электронов $E_e = 10$ кэВ, диаметре электронного пятна на образце $d_e = 1 - 3$ мм и токе $I_e = 1$ мкА. Для достижения лазерной генерации при $T = 80$ и 300 K использовался более интенсивный сканирующий электронный пучок с параметрами $E_e = 30 - 75$ кэВ, $I_e = 0 - 2$ мА, $d_e = 15 - 50$ мм и скоростью сканирования $v_{sc} = 2 \cdot 10^5$ см/с.

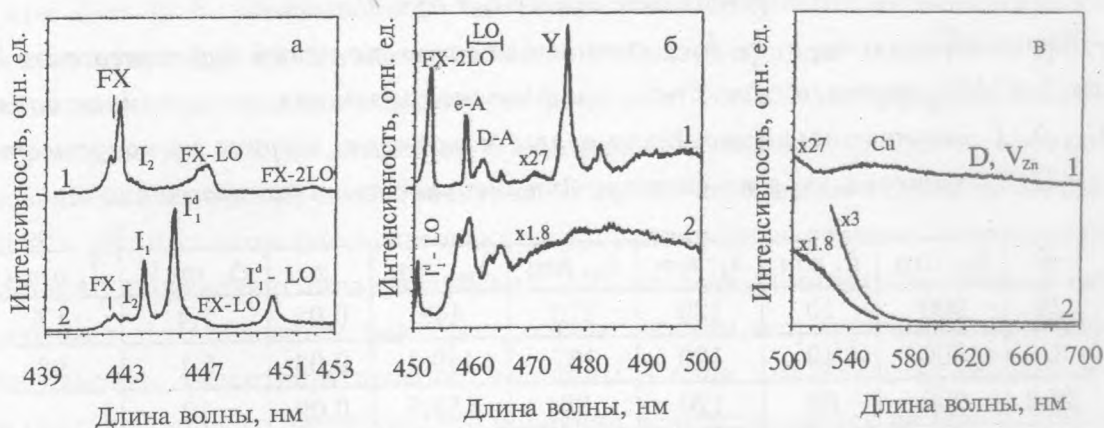


Рис. 1. Спектры КЛ эпитаксиального $ZnSe$ (кривая 1) и объемного $ZnSe$, выращенного из паровой фазы [8] (кривая 2) в экситонной (а) и длинноволновой областях спектра (б, в).

На рис. 1 представлен спектр КЛ эпитаксиальной пленки $ZnSe$ толщиной 10 мкм при $T = 40$ K (1) в сравнении с типичным спектром объемного монокристалла $ZnSe$ (2), выращенного из паровой фазы при высокой температуре ($1150^\circ C$) [8]. В отличие от объемного кристалла, у эпитаксиального $ZnSe$ в экситонной области спектра (рис. 1а) отсутствуют линии I_1 и I_1^d излучения экситонов, связанных соответственно с нейтральными мелким и глубоким акцепторами, а линия I_2 излучения экситона, связанного с нейтральным донором, имеет существенно меньшую интенсивность по сравнению с линией FX излучения свободного экситона и его LO-фононной репликой. В длинноволновой области (рис. 1б, в) у пленки $ZnSe$ присутствуют линии излучения, соответствующие переходам зона - акцептор ($e - A$) и донор - акцептор ($D - A$), однако они значительно уже и имеют существенно меньшую интенсивность по сравнению со второй LO-фононной репликой, чем у объемного кристалла. Здесь видны также линия Y и полоса S, обусловленные структурными дефектами, медная зеленая полоса (Cu) и полоса

красного самоактивированного излучения (D, V_{zn}). Однако в целом интенсивность длинноволнового излучения значительно меньше, чем в объемном кристалле. Описанный выше спектр КЛ свидетельствует о высоком качестве эпитаксиальной пленки $ZnSe$.

Т а б л и ц а 1

Параметры эпитаксиальных слоев $ZnCdSe$
и двойных гетероструктур $ZnSe/ZnCdSe/ZnSe$
и характеристики их КЛ при $T = 40$ К.

N – номер образца; h_b, h, h_t, h_c – соответственно толщины буферного слоя $ZnSe$, слоя $ZnCdSe$, верхнего слоя $ZnSe$, критическая толщина, x – атомная доля Cd ; λ_m, Δ, I – соответственно длина волны максимума, ширина на полувысоте и интегральная по спектру интенсивность линии излучения

N	h_b, nm	h, nm	h_t, nm	h_c, nm	λ_m, nm	x	Δ, meV	$I, отн.$
25	900	10	120	210	448	0,02	7,4	4,5
31	900	40	120	137	449,3	0,03	6,1	98
30-2	900	60	120	38	458,5	0,09	12	
26-1	900	120	120	28	463	0,115	8,1	100
27	900	90	120	21,5	468	0,15	17	43
33	900	20	120	21,5	468,4	0,15	17	30
30-1	900	60	120	18	472	0,17	13,9	
21	2400	600	120	18	472	0,17	22	0,5
26-2	900	120	120	18	472,5	0,17	14	15
38	–		–	16	475,5	0,18	22	
44	–	1100	–	11	478	0,215	65	
40	–		–	4,5	535	0,46	89	
37	–	1800	–	4,3	539	0,48	82	1,3
28	900	300	120	3,6	557	0,58	96	0,5

Интенсивность излучения эпитаксиальных пленок $ZnCdSe$ оказалась значительно меньше, чем пленок $ZnSe$. Обратная ситуация имела место с двойными гетероструктурами $ZnSe/ZnCdSe/ZnSe$, хотя интенсивность их излучения существенно зависела от состава ямы $ZnCdSe$ и ее толщины. Спектр КЛ большинства гетероструктур был представлен одной интенсивной линией излучения ямы $ZnCdSe$ и слабым излучением обкладочных слоев $ZnSe$, хотя глубина возбуждения электронным пучком с

$E_c = 10$ кэВ (0,25 мкм) сравнима с толщиной верхнего защитного слоя. Это свидетельствует об эффективном сборе неравновесных носителей в яме как непосредственно за счет диффузии носителей, так и, возможно, за счет поглощения излучения слоев $ZnSe$ слоем ямы $ZnCdSe$ с последующим эффективным его переизлучением. В таблице 1 представлены основные геометрические параметры исследованных эпитаксиальных слоев $ZnCdSe$ и двойных гетероструктур $ZnSe/ZnCdSe/ZnSe$: толщины буферного слоя $ZnSe$, ямы $ZnCdSe$ и верхнего защитного слоя $ZnSe$, и основные характеристики КЛ при $T = 40$ К: длина волны максимума линии излучения, ее интенсивность и ширина на полувысоте. Здесь также для каждого образца приведены значения критической толщины h_0 , при превышении которой рост слоя $ZnCdSe$ на буферном слое $ZnSe$ для гетероструктур, или на подложке $GaAs$ для эпитаксиальных слоев, происходит с образованием дислокаций несоответствия. Эти значения вычислялись по методике, описанной в [9], при этом рассогласование кристаллических решеток оценивалось по спектральному положению линии излучения. Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что основным фактором, определяющим ширину линии излучения и ее интенсивность, является отношение толщины h слоя $ZnCdSe$ к критической для данного состава твердого раствора. Это наглядно демонстрируется на рис. 2. При толщине слоя $ZnCdSe$ больше критической наблюдается заметное уширение линии излучения и уменьшение ее интенсивности, что объясняется образованием дислокаций при $h > h_c$, компенсирующих внутренние упругие напряжения, связанные с рассогласованием периодов кристаллических решеток буферного слоя $ZnSe$ или подложки $GaAs$ и слоя $ZnCdSe$. Относительно низкая интенсивность самой левой экспериментальной точки может быть объяснена слишком малым содержанием Cd в яме $ZnCdSe$, а следовательно, малоэффективным сбором неравновесных носителей и слабым поглощением излучения обкладочных слоев $ZnSe$.

Несмотря на то, что устройство перемещения ростовой подложки в процессе роста существенно улучшило однородность толщины эпитаксиальных слоев, однородность состава слоев твердого раствора $ZnCdSe$ оказалась недостаточно высокой. Изменение длины волны максимума линии излучения при переходе от центральной области к периферийным областям пленки, выращенной на подложке диаметром 40 мм, составляло в ряде образцов несколько десятков нм, что соответствовало изменению концентрации Cd до 20%. Не удалось получить необходимую однородность состава твердого раствора и от слоя к слою в периодических структурах. На рис. 3 представлено сравнение спектров КЛ при 40 К для трех образцов: с одной ямой $ZnCdSe$ толщиной 20 нм, двадцатью и

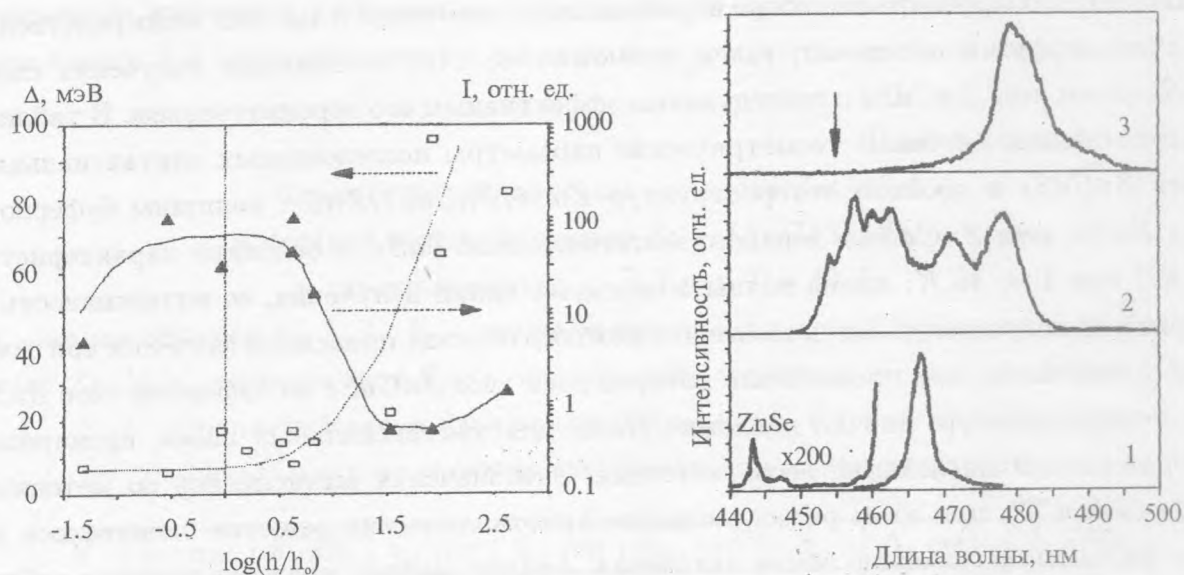


Рис. 2. Зависимости ширины Δ и интенсивности I линии излучения ($T = 40$ К) двойной гетероструктуры $ZnSe/ZnCdSe/ZnSe$ от логарифма толщины h ямы $ZnCdSe$, приведенной к критическому для когерентного роста значению h_c .

Рис. 3. Спектры КЛ при $T = 40$ К трех образцов: двойной гетероструктуры $ZnSe/ZnCdSe/ZnSe$ с одной ямой $ZnCdSe$ толщиной 20 нм (кривая 1) и периодических структур $ZnCdSe/ZnSe$ с двадцатью (кривая 2) и ста (кривая 3) ямами $ZnCdSe$ толщиной 10 нм, разделенными барьерами $ZnSe$ толщиной 30 нм. Стрелкой показано положение линии генерации при $T = 80$ К.

ста ямами $ZnCdSe$ толщиной 10 нм, разделенными барьерами $ZnSe$ толщиной 30 нм. Видно, что образец с одной ямой имеет достаточно узкую гладкую линию излучения. Поэтому сложный спектр КЛ образца с двадцатью ямами можно интерпретировать как совокупность линий излучения различных ям $ZnCdSe$, состав которых изменялся в процессе выращивания. У образца со 100 ямами спектр более узкий и не имеет заметной структуры. Однако наличие широкого пьедестала под основной линией свидетельствует о том, что различие в составах ям не меньше, чем у образца с 20 ямами.

Лазерные экраны, изготовленные из эпитаксиальных слоев $ZnSe$, у которых оптическое качество ростовой поверхности сохранялось вплоть до толщин в 10 мкм, имели высокие параметры излучения при комнатной температуре. При толщинах активного

слоя $ZnSe$ лазерного экрана $7 - 9$ мкм была достигнута мощность генерации до 2 Вт на длине волны 470 нм с эффективностью преобразования энергии электронного пучка $2,5\%$. Порог генерации при $E_e = 65$ кэВ составил величину $2 \cdot 10^6$ Вт/см². Следует отметить также высокую однородность параметров генерации по площади лазерного экрана в пределах до 2 см² в режиме телевизионной развертки электронного пучка. При толщине активного слоя менее 4 мкм генерация наблюдается в одной продольной моде резонатора. Эти данные показывают возможность использования эпитаксиальных слоев $ZnSe$ в лазерных экранах ЛЭЛТ. Однако существенного улучшения характеристик по сравнению с объемными кристаллами [2] получено не было. Это говорит о том, что качество материала $ZnSe$, по-видимому, уже не определяет порог генерации.

К сожалению, из-за значительного различия состава от ямы к яме нам не удалось получить генерацию на излучательных переходах в ямах периодических структур $ZnCdSe/ZnSe$. Интересно однако, что на лазерном экране из периодической структуры со 100 ямами генерация все же наблюдалась как при $T = 80$ К на длине волны 455 нм (обозначена стрелкой на рис. 3), так и при 300 К на длине волны 471 нм. Положение линии генерации свидетельствует о том, что оптическое усиление достигается в барьерных слоях $ZnSe$, а ямы $ZnCdSe$ просветляются. Порог генерации при этом был почти на порядок выше, чем в лазерах на основе чистого $ZnSe$.

Таким образом, в работе продемонстрирована перспективность использования метода эпитаксиального роста из элементоорганических соединений для изготовления лазерных экранов ЛЭЛТ, излучающих в синей области спектра. Однако его использование для создания более перспективных периодических гетероструктур, содержащих Брегговские зеркала, связано с решением проблемы однородности состава слоев твердого раствора.

Эта работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант No. 95-02-05646-А).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nasibov A. S., Kozlovsky V. I., Reznikov P. V., Skasyrsky Ya. K., Popov Yu. M. J. Cryst. Growth, **117**, 1040 (1992).
- [2] Kozlovsky V. I., Nasibov A. S., Popov Yu. M., Reznikov P. V., Skasyrsky Ya. K. Full color L-CRT projector. IS&T/SPIE Symposium

- on Electronic Imaging: Science & Technology, Conf. 2407: Projection Displays, 5 - 10 February 1995, San Jose, CL, USA.
- [3] De Puydt J. M., Haase M. A., Guha S. et al. J. Cryst. Growth, **138**, 667 (1994).
- [4] Ishibashi A., Mori Y. J. Cryst. Growth, **138**, 677 (1994).
- [5] Petruzzello J., Drenten R., and Gaines J. M. J. Cryst. Growth, **138**, 685 (1994).
- [6] Басов Н. Г., Дианов Е. М., Козловский В. И. и др. Квантовая электроника, **22**, 756 (1995).
- [7] Журавлев Л. А., Кузнецов П. И., Насибов А. С. и др. Квантовая электроника, **9**, 1887 (1982).
- [8] Kogostelin Yu. V., Kozlovsky V. I., Nasibov A. S., Sharpin P. V. Vapour growth and characterization of bulk ZnSe single crystals, Scientific Program E-MRS Spring Meeting, May 22-26, 1995, D-1, Strasbourg, France, будет опубликовано в J. Cryst. Growth.
- [9] Parbrook P. J., Henderson B., O'Donnell K. P., Wright P. J., Coskayne B. J. Cryst. Growth, **117**, 492 (1992).

Поступила в редакцию 25 декабря 1995 г.