

УДК 535.37; 631.378.35

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ZnCdS/ZnSSe ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЛАЗЕРОВ

В. И. Козловский, Д. А. Санников, Д. Е. Свиридов

Исследована катодолуминесценция гетероструктур и структур с квантовыми ямами (КЯ) ZnCdS/ZnSSe, выращенных методом парофазной эпитаксии из металлоорганических соединений, в зависимости от уровня возбуждения, состава и толщины слоя ZnCdS. Наблюдаемые зависимости объясняются особенностями зонной диаграммы гетероструктуры с разрывами зон II-ого типа и неоднородностью состава по толщине слоя ZnCdS. На структуре ZnCdS/ZnSe/ZnSSe с КЯ реализован лазер на длине волны 478 нм при $T = 80$ К с поперечной оптической накачкой излучением N_2 -лазера.

В последнее время наметился повышенный интерес к гетероструктурам CdS/ZnSe II-типа в связи с большим (0.8 эВ) разрывом зоны проводимости [1]. Люминесцентные свойства этих структур существенно зависят от качества гетерограниц. Принципиальная возможность образования двумерного электронного газа делает эти структуры перспективными для транзисторов с высокой электронной подвижностью [2]. Переходы между подзонами зоны проводимости в системе (CdS/ZnSe)BeSe интересны для потенциальной возможности их использования в сверхбыстрых оптоэлектронных приборах [3]. Начав с более известной гетероструктуры CdS/ZnSe, мы сосредоточились на росте структур ZnCdS/ZnSSe методом парофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ПФЭМОС) и исследовании их люминесцентных свойств.

Многослойные наноструктуры ZnCdS/ZnSSe могут быть использованы также в качестве активной среды лазеров с катодно-лучевой накачкой. Такие лазеры перспективны как эффективные источники монохроматического излучения, в частности, для дисплейных применений. Все слои в структуре $Zn_xCd_{1-x}S/ZnS_ySe_{1-y}$ при определенных

значениях x и y могут быть согласованы с периодом кристаллической решетки ростовой подложки GaAs. Такая структура потенциально не имеет внутренних упругих напряжений, которые в лазерах на основе структуры ZnCdSe/ZnSe являются одним из основных факторов их деградации. Однако в гетероструктуре с разрывами II-го типа могут возникнуть проблемы с достижением достаточно высокого коэффициента оптического усиления.

В связи с этим основной задачей данной работы являлось исследование возможности получения наноразмерных гетероструктур ZnCdS/ZnSSe с эффективной люминесценцией и создание на их основе лазеров с оптической накачкой или накачкой электронным пучком.

Эксперимент. Структуры с одиночной или многими квантовыми ямами были выращены методом ПФЭМОС на подложках GaAs, разориентированных на угол 10° от кристаллической плоскости (001) к плоскости (111)A. Буферные, барьерные и покровные слои ZnSSe были практически согласованы с GaAs. Их толщина была 100–200 нм. Толщина КЯ изменялась от 3 до 15 нм, а содержание Zn – от 0 до 50%. Были выращены также двухслойные гетероструктуры ZnCdS/ZnSSe без покровного слоя и периодические структуры с 30 КЯ и общей толщиной до 6 мкм. Для получения лазерной генерации была выращена структура с тремя КЯ ZnCdS толщиной 5 нм, помещенными в центр волноводного слоя ZnSe толщиной 420 нм с барьерными слоями толщиной 30 нм между ними. Буферный слой ZnSSe имел толщину 1 мкм, а верхний покровный слой ZnSSe – 0.1 мкм.

Ростовые эксперименты были выполнены в потоке водорода при атмосферном давлении в горизонтальном реакторе собственной разработки. В процессе роста контролировалась скорость роста и толщины выращиваемых слоев с помощью оригинальной методики оптического контроля. В качестве исходных компонент использовались металлоорганические соединения: ZnEt₂, CdMe₂, Et₂S и Me₂Se. Температура роста была 400–425 °С.

Выращенные структуры исследовались с помощью катодолюминесценции, в том числе и при $T < 14$ К, а также методами рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии. Из структуры с тремя КЯ в волноводе были выколоты резонаторы, которые накачивались излучением N₂-лазера (длина волны – 337 нм, длительность импульса 10 нс). Резонаторы помещались в криостат с жидким азотом. Интенсивность возбуждения достигала значения $I = 1$ МВт/см².

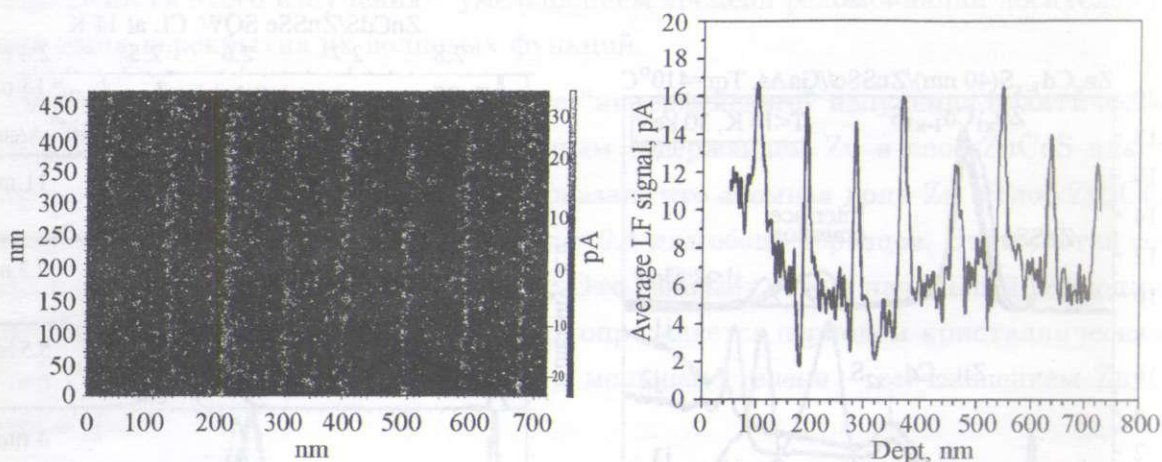


Рис. 1. Фрагмент изображения скола структуры с 27 КЯ ZnCdS/ZnSSe в режиме сканирования сил трения (слева), и зависимость усредненного вдоль слоев сигнала зонда сил трения от координаты вдоль направления роста структуры (справа).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлен фрагмент изображения скола структуры с 27 КЯ ZnCdS/ZnSSe в режиме сканирования сил трения, и зависимость усредненного вдоль слоев сигнала зонда сил трения от координаты вдоль направления роста структуры. Площадь сканирования была 0.7×0.7 мкм. На рис. 1 (справа) видны резкие пики, соответствующие КЯ. Толщины слоев КЯ были 5 нм, в то время как толщины барьерных слоев – 100 нм.

Низкотемпературные спектры катодолюминесценции двух структур, содержащих толстый (40 нм) слой ZnCdS с различной концентрацией Zn, выращенный на буферном слое ZnSSe, представлены на рис. 2. при различных значениях плотности тока электронного пучка от 10^{-6} до 10^{-1} А/см² при энергии электронов $E_e = 30$ кэВ. При низком уровне возбуждения ($j_e = 10^{-6}$ А/см²) спектры состоят из линии вблизи 440 нм, обусловленной излучением слоев ZnSSe, и линии ($\lambda_{\max} \approx 455$ и 475 нм для различных структур), обусловленной излучением слоя ZnCdS. В спектре образца с меньшим содержанием Zn (см. нижние спектры на рис. 2) присутствует также широкая зеленая полоса излучения, связанная с дефектами структуры. Кроме того, в спектральной области 510–515 нм у обоих образцов видна слабая линия, которую мы связываем с рекомбинацией неравновесных носителей заряда на гетерогранице ZnCdS/ZnSSe.

С увеличением плотности тока относительная интенсивность широкой зеленой полосы излучения падает по сравнению с интенсивностью линий излучения слоев ZnSSe и ZnCdS, а линии “интерфейсного” излучения (рекомбинация на гетерограни-

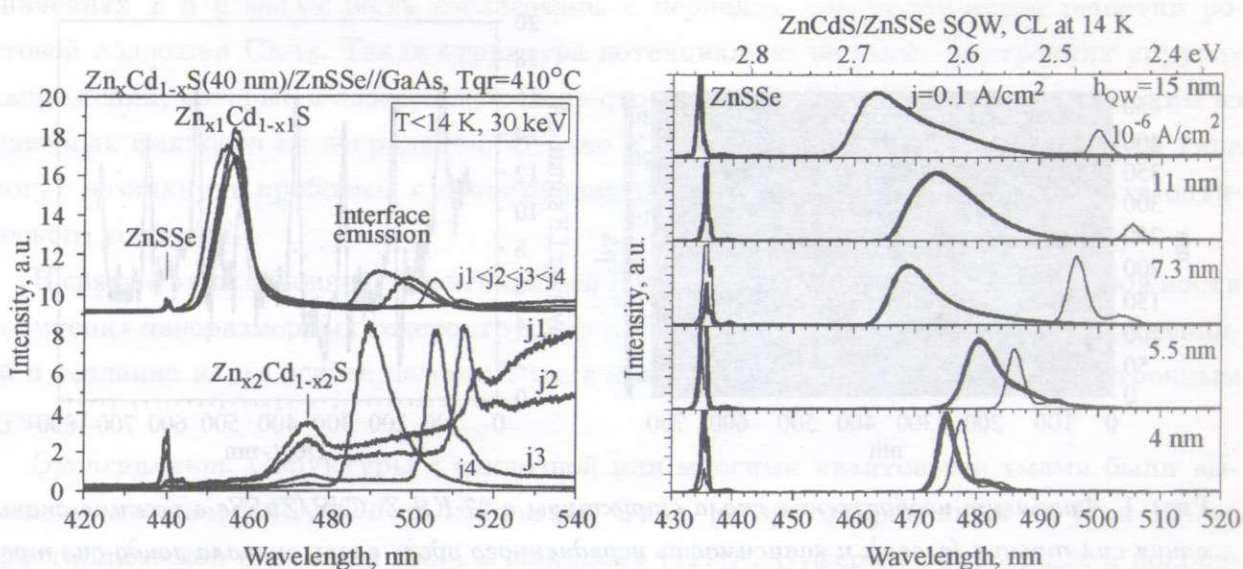


Рис. 2. Спектры КЛ двух гетероструктур $ZnCdS$ (40 нм)/ $ZnSSe$ с различным содержанием Cd при $T \approx 14$ К, $E_e = 30$ кэВ и различной плотности тока от 10^{-6} (j_1) до 10^{-1} А/см² (j_4). $X_1 > X_2$. Здесь и далее верхние спектры сдвинуты вверх для наглядности.

Рис. 3. Спектры КЛ гетероструктур $ZnCdS/ZnSSe$ с одиночной КЯ различной ширины при $T \approx 14$ К, $E_e = 10$ кэВ и двух значениях плотности тока 10^{-6} и 10^{-1} А/см².

це $ZnCdS/ZnSSe$) – растет, причем, эта линия сдвигается в коротковолновую сторону. У образца с меньшим содержанием Zn в слое $ZnCdS$ “интерфейсная” линия становится преобладающей в спектре катодолуминесценции при $j_e = 10^{-1}$ А/см².

Наблюдаемые особенности катодолуминесценции можно объяснить появлением внутреннего электрического поля в двухслойной гетероструктуре $ZnCdS/ZnSSe$ с разрывами зон второго типа [1]. Генерируемые в слое $ZnSSe$ неравновесные электроны диффундируют в слой $ZnCdS$, являющийся для них энергетической ямой. В то же время неравновесные дырки остаются в слое $ZnSSe$, поскольку слой $ZnCdS$ является для них энергетическим барьером. В результате пространственного разделения носителей возникает электрическое поле, искривляющее энергетические зоны соответствующих слоев вблизи гетероперехода и притягивающее носители к гетерогранице. Этот эффект усиливается с увеличением концентрации носителей, которая, в свою очередь, увеличивается с увеличением плотности тока электронного пучка при непрерывном возбуждении. Коротковолновый сдвиг линии “интерфейсного” излучения с увеличением уровня возбуждения объясняется вырождением носителей вблизи гетерограницы, а усиление

интенсивности этого излучения – уменьшением времени рекомбинации носителей из-за увеличения перекрытия их волновых функций.

Заметим, что спектральное положение “интерфейсного” излучения практически одно и то же для двух образцов с различным содержанием Zn в слое ZnCdS вдали от гетерограницы. Рентгеновский анализ показал, что атомная доля Zn в слое $Zn_xCd_{1-x}S$ вблизи гетерограницы равна примерно $x = 0.4$ для обоих образцов. Этот состав согласован с кристаллической решеткой GaAs. Это означает, что в начальный период роста слоя ZnCdS его состав в большей степени определяется периодом кристаллической решетки буферного слоя ZnSSe (GaAs) и в меньшей степени – соотношением Zn/Cd в паровой фазе.

На рис. 3 представлены спектры катодолюминесценции гетероструктур ZnCdS/ZnSSe с различной толщиной одиночной КЯ при $T \approx 14$ К, $E_e = 10$ кэВ и плотности тока 10^{-6} и 10^{-1} А/см². В процессе роста закладывалась КЯ из чистого CdS. Однако рентгеновские измерения снова показали присутствие Zn в КЯ с концентрацией до 40%. Как видно из рис. 3, величина коротковолнового сдвига с накачкой сильно зависит от ширины КЯ, h_{qw} . Максимальный сдвиг достигал 200 мэВ для $h_{qw} = 15$ нм, в то время как при $h_{qw} = 4$ нм он составлял только 13 мэВ. Сдвиг в 28 мэВ наблюдался в [1] при $h_{qw} = 4.5$ нм и оптическом возбуждении в одинаковом диапазоне изменения уровня накачки. Эта величина близка к полученной нами для $h_{qw} = 4$ и 5.5 нм. Однако максимум линии излучения в наших структурах при низком уровне накачки находится в диапазоне энергий 2.55–2.6 эВ, что заметно отличается от 2.06 эВ в [1]. Это является дополнительным аргументом высокой концентрации Zn в КЯ.

Длинноволновый сдвиг линии “интерфейсного” излучения при низком уровне возбуждения с увеличением ширины КЯ обусловлен двумя причинами. Во-первых, энергия основного уровня электрона относительно дна зоны проводимости E_{1e} уменьшается с увеличением h_{qw} из-за уменьшения квантоворазмерного эффекта. В предположении, что состав слоев на гетерогранице имеет вид $Zn_{0.4}Cd_{0.6}S/ZnS_{0.06}Se_{0.94}$, КЯ прямоугольная, эффективная масса электрона в КЯ ZnCdS близка к эффективной массе в CdS и составляет $0.2 m_0$, где m_0 масса электрона, а разрыв зоны проводимости на гетерогранице составляет 400 мэВ [4], мы оценили, что E_{1e} изменяется от 65 мэВ до 8 мэВ при увеличении ширины КЯ от 4 нм до 15 нм. Это более чем в 2 раза меньше наблюдаемого сдвига. Второй причиной является уменьшение концентрации Zn по толщине слоя ZnCdS. Дополнительные эксперименты показали, что эпитаксиальные слои CdS толщиной порядка 1 мкм, выращенные на GaAs с буфером ZnSSe, имеют кристаллическую

решетку, близкую к кристаллической решетке монокристалла CdS. Лишь переходная область толщиной порядка 0.1 мкм представляет собой твердый раствор ZnCdS. Разрыв зоны проводимости CdS/ZnSSe оценивается величиной 0.85 эВ [1], а изменение в разрыве при замене $Zn_{0.4}Cd_{0.6}S$ на CdS – 0.45 эВ. Тогда на толщине КЯ в 15 нм изменение глубины КЯ можно оценить величиной 70 мэВ. Суммарный эффект вполне может объяснить наблюдаемый длинноволновый сдвиг линии излучения.

Коротковолновый сдвиг линии излучения с увеличением ширины КЯ при более высоком уровне непрерывного возбуждения качественно объясняется увеличением концентрации неравновесных носителей вблизи гетерограницы. С увеличением ширины КЯ уменьшается перекрытие волновых функций электрона и дырки, что приводит к увеличению среднего времени жизни электрон-дырочной пары относительно рекомбинации вблизи гетерограницы [1]. Если другие каналы рекомбинации менее эффективны, то при стационарном режиме возбуждения увеличение времени жизни приведет к увеличению концентрации носителей в более широких КЯ. Это, в свою очередь, приведет к увеличению внутреннего электрического поля и, соответственно, к коротковолновому сдвигу.

На рис. 4 представлена схема лазера на основе структуры с 3 КЯ с поперечной оптической накачкой излучением N_2 – лазера. В этой схеме при температуре 80 К была получена генерация на длине волны 478 нм. Спектр генерации представлен на рис. 5. На этом же рисунке для сравнения представлены спектры низкотемпературной катодолюминесценции поверхности исходной структуры при двух уровнях накачки.

Линии в области 439–444 нм соответствуют излучению буферного слоя ZnSSe и волноводного слоя ZnSe. Линии излучения в области 500–510 нм при низком уровне возбуждения (нижняя кривая на рис. 5) обусловлены рекомбинацией неравновесных носителей вблизи гетерограниц. С увеличением непрерывной накачки электронным пучком от 6 Вт/см² до 3 кВт/см² с энергией электронов $E_e = 30$ кэВ эти линии уширяются и смещаются в коротковолновую сторону. Дальнейший коротковолновый сдвиг линии излучения наблюдался при импульсной накачке излучением N_2 -лазера (на рис. 5 не показан). Генерация в сколотом резонаторе возникала при уровне накачки выше 300 кВт/см². Спектр генерации, представленный на рис. 5, соответствует интенсивности накачки 1 МВт/см². Длина резонатора была 0.5 мм.

Насколько нам известно, это первая реализация лазерной генерации на структуре ZnCdS/ZnSSe. Дальнейшее улучшение характеристик связано, прежде всего, с оптимизацией волновода.

Таким образом, в работе разработана технология получения новых наноразмерных

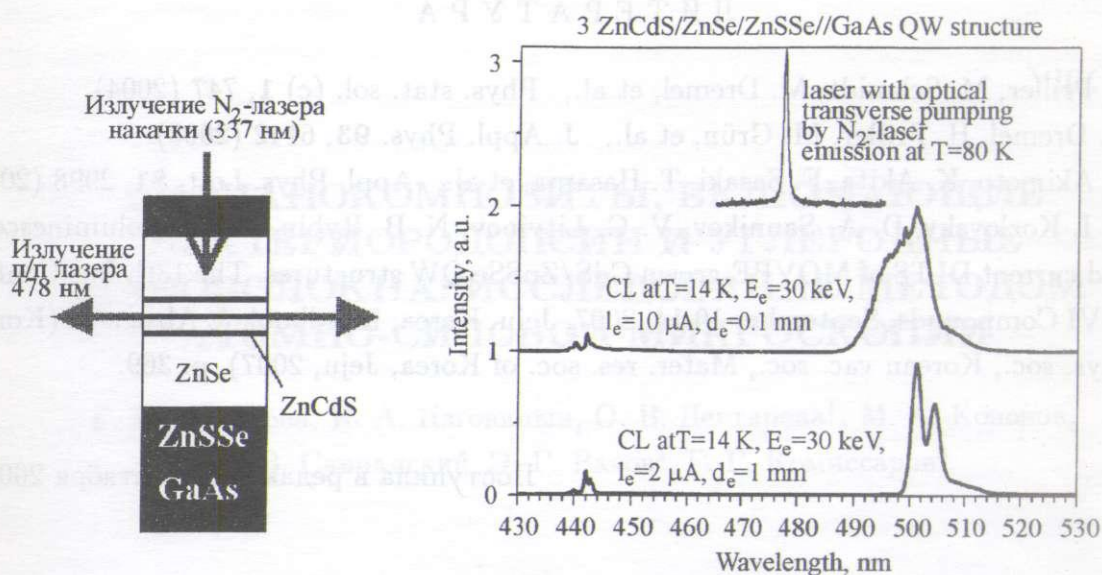


Рис. 4. Схема лазера с оптической накачкой на основе структуры с 3 КЯ ZnCdS толщиной 5 нм, помещенными в центр волноводного слоя ZnSe толщиной 420 нм с обкладками ZnSSe. Толщина нижнего слоя ZnSSe – 1 мкм, верхнего – 0.1 мкм. КЯ разделены слоями ZnSe толщиной 30 нм.

Рис. 5. Спектр излучения лазера при оптической накачке излучением N_2 – лазера: $I = 1 \text{ МВт/см}^2$ и $T = 80 \text{ К}$ (верхняя кривая), и спектры катодолуминесценции с поверхности структуры при $j_e = 10^{-1} \text{ А/см}^2$ (средняя кривая) и $2 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ (нижняя кривая), $T = 14 \text{ К}$, $E_e = 30 \text{ кэВ}$.

структур ZnCdS/ZnSSe, исследованы их характеристики и впервые получена лазерная генерация. Несмотря на полученные результаты, требуются дальнейшие усилия по оптимизации структуры и улучшению характеристик лазеров на таких структурах.

Авторы признательны Кузнецову П. И. за консультации по эпитаксиальному росту наноструктур соединений A_2B_6 из металлоорганических соединений, и Мартовицкому В. П. за оценку концентрации Zn в КЯ вблизи гетерограницы с помощью рентгеновской дифракции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 05-02-16390, 07-02-01139), грантом Президента РФ поддержки ведущих научных школ (НШ-6055.2006.2), программами фундаментальных исследований ОФН РАН “Когерентное оптическое излучение полупроводниковых соединений и структур”, “Новые материалы и структуры”, а также Учебно-научным комплексом ФИАН.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] H. Priller, M. Schmidt, M. Dremel, et al., Phys. stat. sol. (c) **1**, 747 (2004).
- [2] M. Dremel, H. Priller, M. Grün, et al., J. Appl. Phys. **93**, 6142 (2003).
- [3] R. Akimoto, K. Akita, F. Sasaki, T. Hasama, et al., Appl. Phys. Lett. **81**, 2998 (2002).
- [4] V. I. Kozlovsky, D. A. Sannikov, V. G. Litvinov, N. B. Rybin, Cathodoluminescence and current DLTS of MOVPE-grown CdS/ZnSSe QW structures. The 13th Int. Conf. on II-VI Compounds, September 10-14, 2007, Jeju, Korea; Handbook & Abstracts (Korean phys. soc., Korean vac. soc., Mater. res. soc. of Korea, Jeju, 2007), p. 369.

Поступила в редакцию 5 октября 2007 г.