

УДК 621.315.592

Исследование квантовых ям в системе ZnCdSe/ZnSe, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках ZnSe

© В.И. Козловский, П.А. Трубенко*, А.С. Артемов, Е.М. Дианов*, Ю.В. Коростелин, А.Б. Крыса, П.В. Шапкин, Е.А. Щербаков*

Физический институт им П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

*Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

(Получена 18 июля 1996 г. Принята к печати 10 сентября 1996 г.)

Квантовые ямы в системе ZnCdSe/ZnSe различной ширины выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках ZnSe (001). Подложки вырезались из объемных кристаллов ZnSe, полученных газотранспортным методом в водороде. Подготовка поверхности подложки осуществлялась коллоидно-химической полировкой с последующим отжигом в атомарном водороде и напылением защитной пленки селена. В ходе эпитаксиального роста контролировалась топография поверхности по картине дифракции отраженных быстрых электронов. Были проведены исследования методом атомно-силовой микроскопии микрорельефа поверхности образцов и катодолюминесценции выращенных квантово-размерных структур при 40 и 300 К. Относительно низкая микрошероховатость поверхности, контрастные вытянутые рефлексы в дифракционной картине и зависимость спектрального положения линии люминесценции квантовой ямы от ее ширины свидетельствует о высоком структурном качестве выращенных структур.

Введение

Уникальными возможностями обладает лазерная электронно-лучевая трубка (ЛЭЛТ), которая может быть использована при создании телевидения высокой четкости и больших дисплеев коллективного пользования [1]. Однако одним из недостатков ЛЭЛТ является относительно высокий порог генерации лазера (лазерного экрана) при комнатной температуре. Порог генерации может быть существенно понижен, если в качестве активного слоя лазерного экрана использовать структуру с многими квантовыми ямами [2]. Первый положительный эффект был достигнут при использовании периодической квантово-размерной структуры в системе ZnCdSe/ZnSe, выращенной методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках GaAs [3]. В этой работе при создании лазерного экрана подложка GaAs удалялась, а сама структура приклеивалась к хладопроводящей сапфировой подложке. Однако клеевой слой деградирует под действием электронного пучка и ограничивает срок службы ЛЭЛТ. Решением проблемы является использование ZnSe в качестве подложек для проведения роста [2].

Интерес к гомоэпитаксии ZnSe в последнее время значительно вырос [4–8], что связано в первую очередь с возможностью снизить плотность ростовых дефектов и увеличить срок службы синих лазерных диодов. Несмотря на первые положительные результаты по созданию светодиодов и лазерных диодов на подложках ZnSe [6–8], остается много невыясненных моментов, связанных с оптимизацией технологии подготовки подложки, с требованиями, предъявляемыми к структурному

качеству объемного ZnSe, с оптимизацией режимов эпитаксиального роста. В данной работе мы представляем первые результаты по исследованию этих вопросов на примере эпитаксиальных квантово-размерных структур ZnCdSe/ZnSe с несколькими квантовыми ямами (КЯ) ZnCdSe различной ширины.

Эксперимент

Подложки ZnSe вырезались в виде прямоугольных пластин с ориентацией (001) и толщиной $1 \div 2$ мм из объемной булы, выращенной из паровой фазы в запаянных кварцевых ампулах методом химического транспорта в водороде [9]. Кристаллы отличались отсутствием двойниковых прослоек, а плотность дислокаций, оцененная по ямкам травления на плоскости (111) Se, была $(0.8 \div 1.0) \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. Максимальная площадь пластин составляла $50 \times 20 \text{ мм}^2$. После резки пластины шлифовались и полировались механически с поэтапным уменьшением размера зерна полирующего порошка до 1 мкм. Финишную обработку осуществляли путем коллоидно-химического полирования (КХП) с использованием полировальника типа поливел и стабилизированной композиции модифицированного коллоидного кремнезема, содержащего 20%-й раствор CrO_3 [10]. После окончания КХП (снимался слой $10 \div 20$ мкм) поверхность подложки промывалась деионизированной водой и подвергалась специальной химической обработке растворами поверхностно-активных веществ для удаления следов SiO_2 и ионных примесей. Микрорельеф поверхности, измеренный с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ), характеризовался среднеквадратичным отклонением, равным $20 \div 25 \text{ \AA}$. Однако на этой поверхности

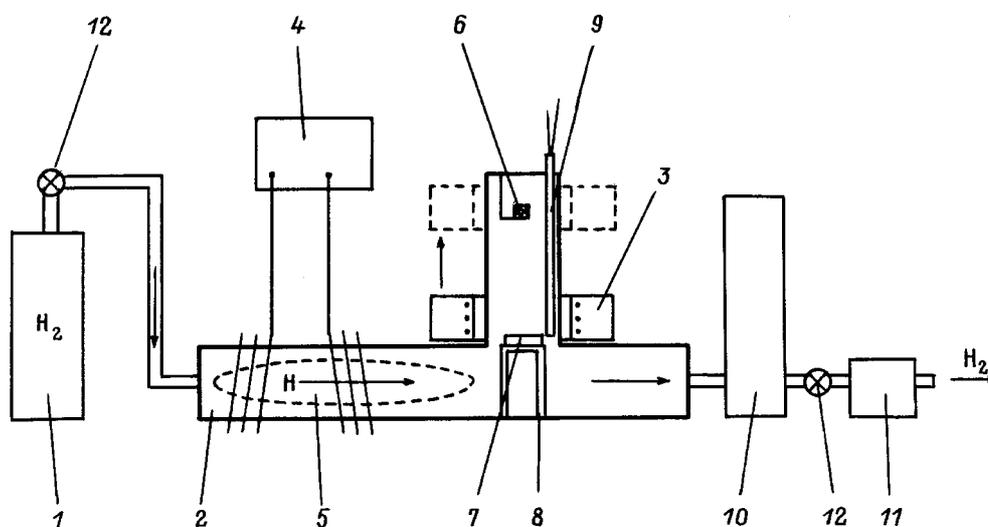


Рис. 1. Схема установки для удаления окислов с поверхности подложки ZnSe. 1 — баллон с H_2 , 2 — кварцевая ампула, 3 — печь электросопротивления, 4 — УВЧ генератор, 5 — H-плазма, 6 — контейнер с Se, 7 — подложка ZnSe, 8 — кварцевая подставка, 9 — ввод с термопарой, 10 — вакуумная ловушка с жидким азотом, 11 — форвакуумный насос, 12 — вакуумные вентили.

не удавалось получить высококачественную картину дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) из-за наличия окисного слоя, который невозможно испарить в вакууме даже при нагреве до температуры $T = 600^\circ\text{C}$.

Для удаления окисного слоя использовался предварительный отжиг в атомарном водороде при температуре $T = 400 \div 450^\circ\text{C}$ и давлении 0.1 мм рт.ст. в течение 30 мин. Атомарный водород генерировался УВЧ разрядом в потоке очищенного H_2 , пропускаемого через кварцевый реактор. Схема установки показана на рис. 1. Для предотвращения интенсивного травления образец ZnSe помещался вне водородной плазмы по ходу распространения водородного потока от баллона к системе откачки. Чтобы избежать окисления поверхности при переносе подложки из отжиговой камеры в установку МЛЭ, после отжига непосредственно в отжиговой камере на поверхность наносилась защитная пленка селена. С этой целью после охлаждения образца ZnSe поток водорода перекрывался, УВЧ разряд выключался и печь перемещалась в верхнее положение для испарения Se. Пленку селена можно было удалить при нагреве до $T = 250^\circ\text{C}$.

Эпитаксиальный рост осуществлялся на установке ЦНА-18 (Россия) с использованием отдельных источников с чистыми материалами Zn, Se и Cd в качестве исходных компонент при температуре подложки $270 \div 300^\circ\text{C}$ [11]. Соотношение потоков элементов металла и селена было примерно 1 : 1 с небольшим превышением селена. Скорость роста составляла около $1 \text{ \AA}/\text{с}$. Качество поверхности в ходе роста контролировалось по дифракции отраженных быстрых электронов. Было выращено несколько структур ZnCdSe/ZnSe, состоящих из буферного слоя ZnSe толщиной 0.2 мкм и нескольких квантовых ям $Zn_{0.8}Cd_{0.2}Se$ шириной примерно 10, 20, 40

и 80 \AA , разделенных слоями ZnSe толщиной 300 \AA , с верхним слоем ZnSe толщиной также 300 \AA .

Исследовалась катодолуминесценция при $T = 40$ и 300 K и топография поверхности полученных структур. Спектры катодолуминесценции регистрировались с облучаемой поверхности при энергии электронов $E_e = 3, 10$ и 30 кэВ , токе $I_e = 1 \div 10 \text{ мкА}$ и диаметре электронного пучка $d_e = 0.1 \div 3 \text{ мм}$. Использовался спектрограф PGS-2 с дисперсией $7 \text{ \AA}/\text{мм}$ и фотометрической приставкой с ФЭУ-100. Топограммы были получены с помощью АСМ в режиме контактной моды с разрешением по оси Z 5 \AA . В АСМ использовались мягкие кантелеры с силовой константой 0.5 Н/м и радиусом кривизны на конце острия 500 \AA .

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены топограммы поверхности подложки ZnSe после коллоидно-химической полировки (рис. 2, *a*), после отжига в атомарном водороде (рис. 2, *b*) и поверхности эпитаксиальной структуры, выращенной на этой подложке (рис. 2, *c*). Как видно из рисунка, максимальный перепад рельефа после полировки не превышает 70 \AA . Отжиг в водороде уменьшает этот перепад до $\sim 40 \text{ \AA}$. В ходе роста эпитаксиальных пленок неоднородность поверхностного слоя возрастает и находится в пределах $70 \div 80 \text{ \AA}$. Если подготовку подложки осуществлять механической полировкой с последующей обработкой в полирующем травителе на основе раствора CrO_3 в концентрированной HCl (такая подготовка часто используется при изготовлении лазерных экранов из объемного ZnSe), то поверхность (см. рис. 2, *d*) имеет сильно развитый рельеф в плоскости XY с характерным

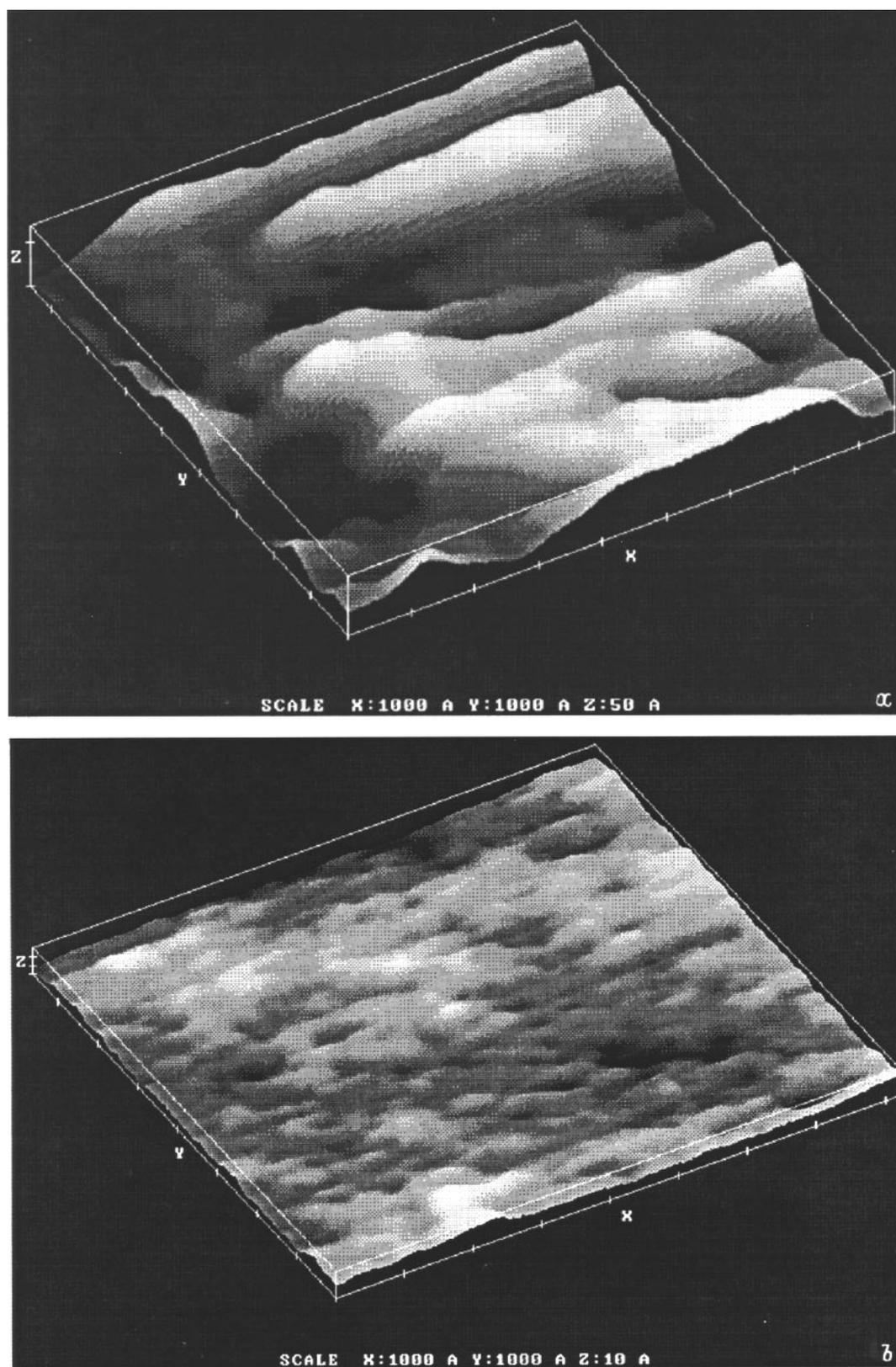


Рис. 2. Топограммы поверхности подложки ZnSe после коллоидно-химической полировки до (a) и после (b) отжига в атомарном водороде и поверхности выращенной на этой подложке эпитаксиальной структуры ZnCdSe/ZnSe (c). d — топограмма поверхности химически полированной подложки.

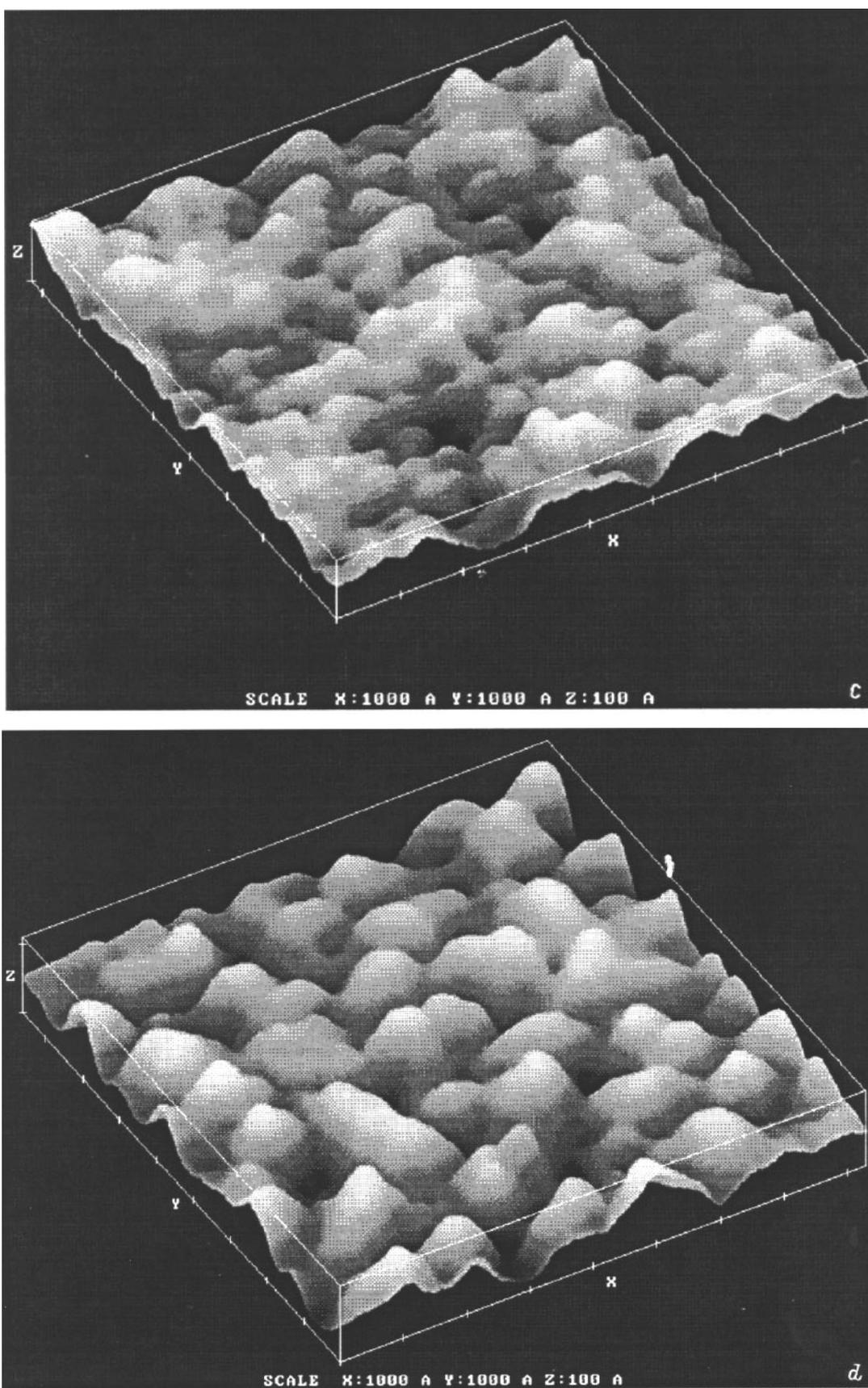


Рис. 2 (продолжение).

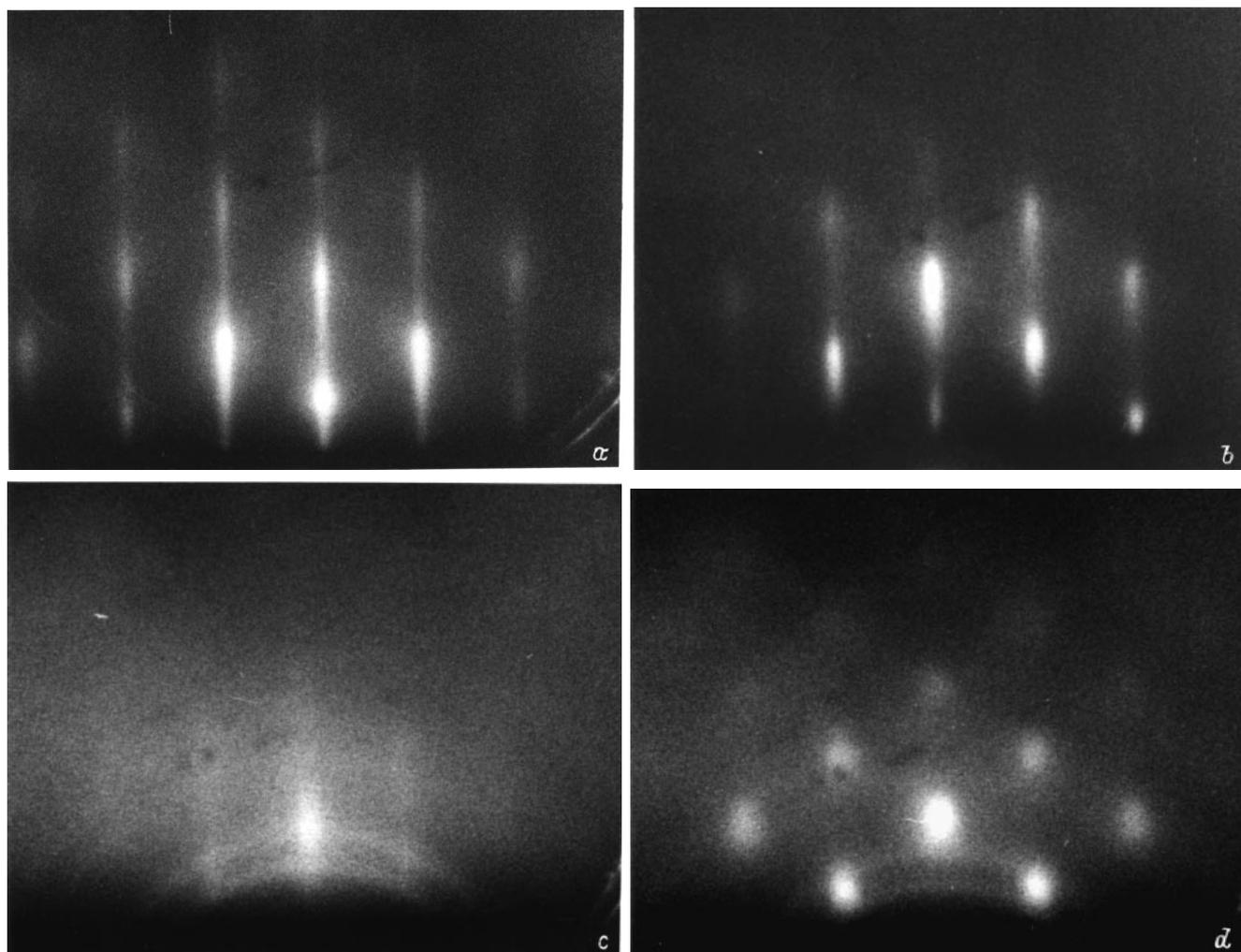


Рис. 3. Картина дифракции отраженных быстрых электронов до (*a, c*) и после (*b, d*) роста эпитаксиальной структуры на подложке ZnSe, отожженной (*a, b*) и неотожженной (*c, d*) в атомарном водороде.

отклонением по оси Z около 120 \AA . При эпитаксиальном росте на подложках, поверхность которых подготовлена этим методом, характерный размер неоднородностей по высоте достигает 200 \AA .

На рис. 3, *a, b* представлены картины ДОБЭ в направлении $[110]$ до и после роста эпитаксиальной структуры на подложке, обработанной в атомарном водороде. Достаточно узкие вытянутые и контрастные рефлексы свидетельствуют о хорошем качестве поверхности как подложки, так и выращенной структуры. Если не проводить отжиг в атомарном водороде, то окисел с подложки не удастся удалить даже при нагреве до 600°C в сверхвысоком вакууме. При этом, как правило, наблюдается дифракционная картина, состоящая из сильного диффузного фона от оксидной пленки и слабых вытянутых рефлексов от приповерхностного слоя подложки (рис. 3, *c*). В процессе роста на таких подложках картина дифракции становится более контрастной, однако вместо штриховых рефлексов наблюдаются точечные рефлексы, характерные для объемного роста, и (или) концентриче-

ские дуги, характерные для поликристаллического роста (рис. 3, *d*). В этом случае не происходит формирование квантовых ям, о чем свидетельствуют данные по катодолуминесцентному анализу образцов.

Спектры катодолуминесценции четырех различных структур при $T = 40 \text{ K}$, $E_e = 3 \text{ кэВ}$ и примерно одинаковой плотности тока $j_e = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ приведены на рис. 4. Спектр структуры 100 (3 КЯ шириной 10, 20 и 40 \AA) состоит из слабого излучения в области $443 \div 448 \text{ нм}$ и широкой полосы с максимумом при $485 \div 490 \text{ нм}$, что характерно для экситонного излучения (FX) и излучения, связанного с комплексом собственного дефекта и примесного атома, предположительно кислорода (O, V_{Zn}), в ZnSe [9]. Поэтому наблюдаемое излучение мы приписываем буферному и промежуточным слоям ZnSe. При $E_e = 3 \text{ кэВ}$ глубина проникновения электронов (z_0) в структуру составляет менее 0.1 мкм и вероятность возбуждения подложки ZnSe мала. Таким образом, в спектре этой структуры отсутствуют какие-либо признаки образования КЯ. Причиной этому явился

объемный рост, на что указывала картина дифракции электронов.

Спектры других трех структур — 92 (2 КЯ шириной 20 и 80 Å), 94 (2 КЯ шириной 20 и 40 Å) и 98 (3 КЯ шириной 10, 20 и 40 Å) — состоят из ряда линий, которые мы приписываем излучению КЯ. Полуширина на полувысоте линии с максимумом при $\lambda_m = 450$ нм (спектр 3, QW-10 — КЯ шириной 10 Å в образце 98) и линии с максимумом при $\lambda_m = 457$ нм (спектры 1, 2, QW-20 — КЯ шириной 20 Å в образцах 92 и 94) составила примерно 1.5 мэВ, что сравнимо с ширинами линий люминесценции аналогичных КЯ, выращенных на подложках GaAs [12]. Совпадают также спектральные положения этих линий с таковыми в случае роста на GaAs. Это излучение мы приписываем излучению экситонов, свободных или локализованных на флуктуациях ширины КЯ. Линии с $\lambda_m = 458$ нм для образца 98 (спектр 3, QW-20) и $\lambda_m = 463$ нм для образца 94 (спектр 2, QW-40) также можно интерпретировать как излучение локализованных экситонов в КЯ шириной соответственно 20 и 40 Å. Их полуширина несколько больше, чем линий, обсуждавшихся выше. Еще большую полуширину (примерно 60 мэВ) имеет линия с $\lambda_m = 468$ нм в образце 98 (спектр 3, QW-40) и линия с $\lambda_m = 470$ нм в образце 92 (спектр 1, QW-80), что, по-видимому, связано с LO-фононным уширением. Эти линии мы также приписываем излучению КЯ шириной 40 и 80 Å соответственно, однако считаем, что оно обусловлено рекомбинацией локализованных раздельно электрона и дырки (типа донорно-акцепторного перехода). Интересно отметить, что ширина линий излучения в каждой из представленных структур увеличивается по мере увеличения ширины КЯ. Причина этой закономерности пока не ясна.

На рис. 5 проводится сравнение спектров катодолуминесценции образца 98 для трех различных значений

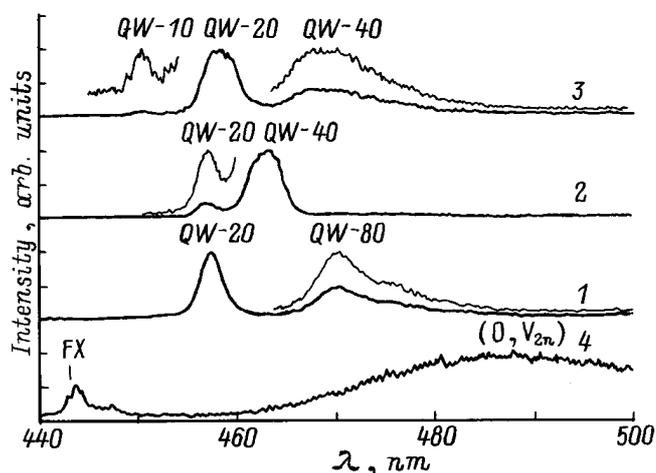


Рис. 4. Спектры катодолуминесценции. Структуры: 1 — 92 (2 КЯ шириной 20 и 80 Å), 2 — 94 (2 КЯ шириной 20 и 40 Å), 3 — 98 (3 КЯ шириной 10, 20 и 40 Å) и 4 — 100 (3 КЯ шириной 10, 20 и 40 Å). $T = 40$ К и $E_e = 3$ кэВ.

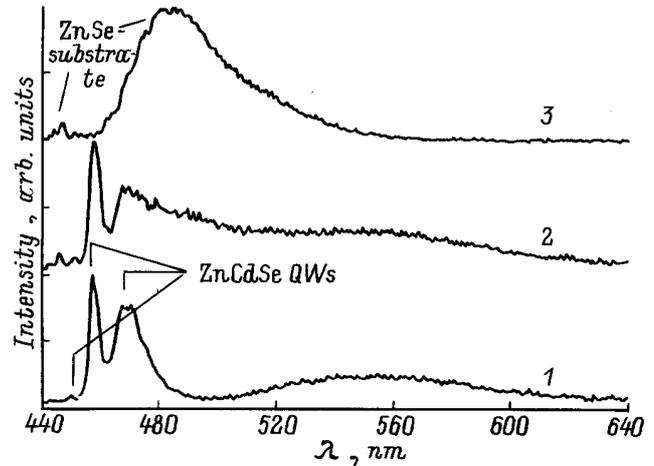


Рис. 5. Спектры катодолуминесценции структуры 98 (3 КЯ шириной 10, 20 и 40 Å). $T = 40$ К. E_e , кэВ: 1 — 30, 2 — 10, 3 — 3. Стрелками отмечены линии излучения КЯ.

E_e : 3, 10 и 30 кэВ. При 10 и 30 кэВ z_0 оценивается как 0.25 и 2.5 мкм соответственно [13]. При поверхностном возбуждении (3 кэВ) наряду с излучением КЯ в спектре присутствует широкая длинноволновая полоса с $\lambda_m = 555$ нм. Эта полоса отсутствует при глубоком возбуждении (30 кэВ), когда спектр соответствует фактически спектру излучения подложки ZnSe. Ее следует приписать излучению через глубокие центры, обусловленные дефектами в эпитаксиальных слоях.

Излучение КЯ присутствует в спектре излучения и при комнатной температуре. Однако линии излучения плохо разрешаются для различных КЯ и их интенсивность пока существенно меньше, чем интенсивность линий излучения аналогичных КЯ, выращенных на подложке GaAs, имеющих примерно ту же плотность дислокаций ($0.8 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$). Поэтому можно предположить, что основной причиной низкой интенсивности излучения КЯ является не структурное несовершенство подложки ZnSe (относительно высокая плотность дислокаций), а более высокое загрязнение неконтролируемой примесью (например, кислородом) и наличие высокой концентрации собственных точечных дефектов (особенно вакансий цинка V_{Zn}). Следуя [5], мы предполагаем, что V_{Zn} , связанные в комплексы в подложке, в процессе эпитаксиального роста освобождаются из этих комплексов и диффундируют в эпитаксиальный слой, образуя в нем безызлучательные центры рекомбинации. Тем не менее этот вопрос требует проведения дополнительных исследований.

Заключение

В работе получены и исследованы квантово-размерные структуры $\text{Zn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Se}/\text{ZnSe}$ с одиночными квантовыми ямами, выращенными методом молекулярно-лучевой эпитаксии на бездвойниковых подложках ZnSe(001).

Найдена технология подготовки поверхности для эпитаксиального роста, включающая коллоидно-химическую полировку с последующим отжигом в потоке атомарного водорода при $400 \div 450^\circ\text{C}$ и защитой поверхности слоем селена.

В спектре катодоллюминесценции структур излучение квантовых ям существенно преобладает на излучением буферного и промежуточного слоев ZnSe, а их спектральное положение изменяется с шириной ямы в соответствии с квантово-размерным эффектом аналогично тому, как это имеет место в КЯ, выращенных на подложках GaAs. Однако интенсивность излучения КЯ на подложках ZnSe, особенно при комнатной температуре, остается недостаточно высокой, что связывается с большим количеством точечных дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 95-02-05646 и № 96-02-17688).

Список литературы

- [1] A.S. Nasibov, V.I. Kozlovsky, P.V. Reznikov, Ya.K. Skasyrsky, Yu.M. Popov. *J. Cryst. Growth*, **117**, 1040 (1992).
- [2] V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, Yu.M. Popov, P.V. Reznikov, Ya.K. Skasyrsky. *IS&T/SPIE Symposium on Electronic Imaging: Science and Technology (Topic 2407: Projection Display)* (San Jose, CA, 1995).
- [3] Н.Г. Басов, Е.М. Дианов, В.И. Козловский, А.Б. Крыса, А.С. Насибов, Ю.М. Попов, А.М. Прохоров, П.А. Трубенко, Е.А. Щербakov. *Квант. электрон.*, **22**, 756 (1995).
- [4] M. Ohishi, K. Ohmory, Y. Fujii, H. Saito. *J. Cryst. Growth*, **86**, 324 (1988).
- [5] T. Yodo, T. Koyama, K. Yamashita. *J. Appl. Phys.*, **64**, 2403 (1988).
- [6] M.H. Jeon, L.C. Calhoun, R.M. Park. *J. Electron Mater.*, **24**, 177 (1995).
- [7] D.B. Eason, Z. Yu, W.C. Hughes, C. Boney, J.W. Cook, Jr., J.F. Schetzina, D.R. Black, G. Cantwell, W.C. Harsch. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 1566 (1995).
- [8] Z. Yu, C. Boney, W.C. Hughes, W.H. Rowland, Jr., J.W. Cook, Jr., J.F. Schetzina, G. Cantwell, W.C. Harsch. *Electron. Lett.*, **31**, 1341 (1995).
- [9] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. *J. Cryst. Growth*, **161**, 51 (1996).
- [10] А.С. Артемов, В.П. Алехин, Н.А. Антохин, В.И. Кравченко, В.И. Лаптев. *Тез. докл. II Всес. конф. "Материалы халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников"* (1986) т. 1, с. 84.
- [11] Е.М. Дианов, А.М. Прохоров, П.А. Трубенко, Е.А. Щербakov. *ФТП*, **28**, 1278 (1994).
- [12] V.I. Kozlovsky, E.A. Shcherbakov, E.M. Dianov, A.B. Krysa, A.S. Nasibov, P.A. Trubenko. *J. Cryst. Growth*, **159**, 609 (1996).
- [13] C. Trager-Cowan, F. Yang, K.P. O'Donnell. *Adv. Mater. Opt. Electron.* **3**, 295 (1994).

Редактор Л.В. Шаронова

Study of ZnCdSe/ZnSe quantum wells grown by molecular-beam epitaxy on ZnSe substrates

V.I. Koslovsky, P.A. Trubenko*, A.S. Artemov, E.M. Dianov*, Yu.V. Korostelin, A.B. Krysa, P.V. Shapkin, E.A. Shcherbakov*

P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 117924 Moscow, Russia

*Fiber Optics Research Center, General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 117942 Moscow, Russia

Abstract ZnCdSe/ZnSe quantum wells of different thickness were grown by molecular-beam epitaxy on ZnSe (001) substrates which were sliced from a single crystal ingot grown by chemical transport method in hydrogen. A preparation of a substrate surface consisted of a colloid-chemical polishing followed by annealing in atomic hydrogen and capping with a selenium film. Surface quality was controlled by RHEED during an epitaxy process. Surface topography of samples before and after epitaxy was obtained by atomic force microscopy and cathodoluminescence of quantum well structures at 40 and 300 K was investigated, as well. Smooth enough surface morphology, contrast elongated reflexes in diffraction pattern and the dependence of spectral position of quantum well emission lines on quantum well thickness give evidence in favour of a good enough quality of the grown structures.