

Молекулярно-пучковая эпитаксия переменного-напряженных многослойных гетероструктур для сине-зеленых лазеров на основе ZnSe

© С.В. Иванов, А.А. Торопов, С.В. Сорокин, Т.В. Шубина, Н.Д. Ильинская, А.В. Лебедев, И.В. Седова, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров, Х.Д. Лугауэр*, Г. Рёшер*, М. Кайм*, Ф. Фишер*, А. Вааг*, Г. Ландвер*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт физики университета г. Вюрцбурга, Германия

(Получена 20 мая 1998 г. Принята к печати 20 мая 1998 г.)

Для получения высококачественных гетероструктур на основе ZnSe методом молекулярно-пучковой эпитаксии предложен режим управления молекулярными потоками, не требующий останова роста на интерфейсах и реализующий концепцию компенсации разнополярных напряжений. С использованием разработанного метода выращены и исследованы лазерные структуры для оптической накачки, содержащие ZnSSe/ZnCdSe-короткопериодные сверхрешетки или множественные квантовые ямы. Применимость метода показана также для роста гетероструктур, включающих халькогениды бериллия и содержащих их тройные твердые растворы. Продемонстрирована генерация при 300 К лазерного диода с BeZnSe/ZnSe-сверхрешеткой, используемой в качестве волноводной области.

1. Введение

Несмотря на значительный прогресс в увеличении времени жизни синих и фиолетовых лазеров на основе квантовых ям (КЯ) $(\text{In,Ga})\text{N}$ [1], интерес к лазерам на основе соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [2] сохраняется, в частности, по отношению к зеленой области спектра, где человеческий глаз обладает максимальной чувствительностью. Так как до сих пор эта спектральная область остается недостижимой для других систем полупроводниковых материалов, важной задачей является поиск новых решений, позволяющих принципиально улучшить излучательные характеристики гетероструктур на основе ZnSe. К числу основных проблем, ограничивающих приборное использование таких структур, можно отнести возникновение метастабильных компенсирующих центров в легированных p -слоях, заметное рассогласование постоянных решеток эпитаксиальных слоев и распространенных подложек, а также относительно низкую энергию образования и развития протяженных дефектов.

Наиболее распространенная конструкция лазерных двойных гетероструктур с отдельным ограничением (ДГО РО) на основе ZnSe использует в качестве активной области одиночную КЯ, помещенную в центре оптического волновода, представляющего собой слой твердого раствора ZnSSe [3] или BeZnSe [4], ограниченного слоями более широкозонных четверных твердых растворов. С точки зрения технологии молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) существенно, что решеточно-согласованные с подложкой GaAs тройные и четверные слои характеризуются различным содержанием серы (в ZnSSe и ZnMgSSe) и бериллия (в BeZnSe и BeMgZnSe), что накладывает определенные ограничения на технологический процесс получения псевдоморфных гетероструктур. В работе [5] было

проведено рассмотрение различных методов, обеспечивающих изменение содержания серы, необходимое для решеточно-согласованного роста ДГО РО, в том числе: 1) повышение температуры подложки при выращивании активной и волноводной областей относительно температуры роста эмиттеров и 2) измерение интенсивности потока ZnS (температуры источника ZnS) на границе раздела ZnSSe/ZnMgSSe. Отметим, что оба метода требуют остановки роста вблизи активной области, которая может способствовать неконтролируемому уходу технологических параметров и образованию дополнительных дефектов. В качестве альтернативного подхода был предложен безостановочный режим роста, характеризующийся перекрытием одного лишь потока Mg при постоянной температуре роста [6]. Как было экспериментально показано, это сопровождается уменьшением всего на 1.5–2% содержания серы в слоях ZnSSe по сравнению с четверными твердыми растворами, и в результате волноводные слои подвержены заметным деформациям растяжения.

Для обеспечения полного баланса напряжений в структуре нами был предложен подход, использующий вместо сравнительно толстых слоев тройных твердых растворов (например, ZnSSe и BeZnSe) короткопериодные сверхрешетки (СР), параметры которых выбираются с учетом полной компенсации напряжений [7]. Концепция компенсации напряжений не нова (см., например, [8]) и заключается в том, что напряжение, возникающее за счет несоответствия постоянных решеток слоя и подложки, компенсируется введением другого слоя соответствующей толщины, обладающего противоположным знаком несоответствия параметров решеток. Помимо чередования слоев с разнополярными напряжениями (растяжения–сжатия), для роста псевдоморфной гетероструктуры необходимо также, чтобы толщина как отдельного слоя, так и всей структуры в целом не превышала критиче-

ской. Возможность применения в лазерных структурах переменного напряженных слоев бинарных соединений рассмотрена в работе [9], где ZnSe/MgSe/ZnSe/ZnS-короткопериодная СР была использована в качестве эквивалента ZnMgSSe-эмиттеров. Однако сильное рассогласование параметров решеток бинарных соединений и вытекающая малая критическая толщина отдельных составляющих слоев накладывают жесткие требования к поддержанию постоянства скорости роста, а следовательно, интенсивностей молекулярных потоков и температуры подложки. В результате в работе [9] сообщалось о создании только светоизлучающего, но не лазерного диода.

В данной работе акцент делается на использовании сверхрешеток тройных твердых растворов, а также на компенсации напряжений в активной и волноводной (а не только в эмиттерных и контактных) областях лазерной структуры. Для определения границ применимости предложенного метода и исследования оптических и структурных свойств переменного-напряженных многослойных гетероструктур нами были выращены лазерные структуры для оптической накачки в системе ZnMgSSe/ZnSSe/ZnCdSe. Помимо структур со сверхрешетками, суммарная толщина которых меньше критической, были исследованы системы с множественными квантовыми ямами (МКЯ), суммарная толщина которых лежит в критическом диапазоне [7], а именно, между расчетными значениями критических толщин, полученными в моделях Мэттьюза–Блэкли (Matthews–Blakeslee) [10] и Пипла–Бина (People–Bean) [11].

Особый интерес представляет распространение метода компенсации напряжений на рост гетероструктур, включающих слои новых бериллий-содержащих твердых растворов, которые обладают наибольшей среди соединений $A^{II}B^{VI}$ прочностью и устойчивостью к дефектообразованию. Кроме того, использование этих соединений упрощает задачу эффективного акцепторного легирования, необходимого для создания инжекционных лазеров, работающих при комнатной температуре [12]. В данной работе впервые показана возможность создания BeMgZnSe/ZnCdSe ДГС РО лазерных диодов с волноводной областью, выполненной в виде переменного-напряженной BeZnSe/ZnSe-короткопериодной СР.

2. Эксперимент

Структуры были выращены методом МПЭ на подложках GaAs(001) с буферным слоем GaAs, сформированным в отдельной камере МПЭ $A^{III}B^V$. Особенности МПЭ технологии тройных и четверных соединений в системах (Zn,Mg,Cd)(S,Se) и (Be,Mg,Zn)Se, а также методы контроля их состава, стехиометрии и скорости роста опубликованы ранее [4–6,12–15].

Схематическая зонная диаграмма лазера для оптической накачки с волноводной областью на основе короткопериодной СР представлена на рис. 1, а. Структура содержит слой 0.6 мкм– $Zn_{0.93}Mg_{0.07}S_{0.17}Se_{0.83}$, близ-

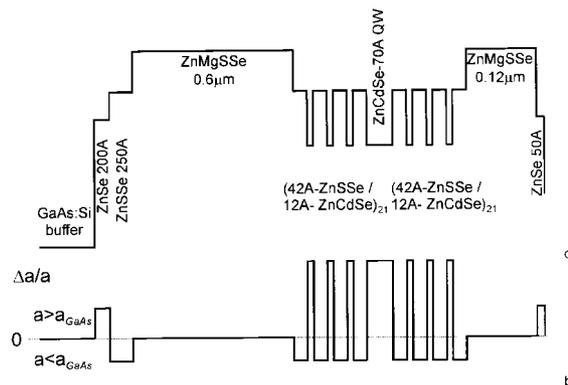


Рис. 1. *a* — схематическая зонная диаграмма лазера для оптической накачки с волноводной областью на основе СР ZnSSe/ZnCdSe; *b* — профиль изменения рассогласования объемного параметра решетки по толщине, иллюстрирующий компенсацию напряжений в структуре.

кий по параметру решетки к GaAs, с низкотемпературным значением ширины запрещенной зоны $E_g \sim 2.95$ эВ, КЯ $70 \text{ \AA} - Zn_{0.87}Cd_{0.13}Se$, ограниченную СР $(42 \text{ \AA} - Zn_{0.15}Se_{0.85} / 12 \text{ \AA} - Zn_{0.87}Cd_{0.13}Se)_{21}$ с обеих сторон, и верхний слой ZnMgSSe толщиной 0.12 мкм. Схема на рис. 1, *b* показывает изменение рассогласования объемного параметра решетки по толщине, иллюстрируя компенсацию напряжений в структуре. Структура с центральной областью ZnSSe/ZnCdSe МКЯ имеет аналогичную конструкцию и содержит 30 пар $(170 \text{ \AA} - Zn_{0.1}Se_{0.9} / 50 \text{ \AA} - Zn_{0.82}Cd_{0.18}Se)$ с суммарной толщиной 0.66 мкм. Структура BeMgZnSe/ZnCdSe РО ДГС КЯ лазерного диода содержит $40 \text{ \AA} - Zn_{0.63}Cd_{0.37}Se$ КЯ в центре $(10 \text{ \AA} - Be_{0.05}Zn_{0.95}Se / 15 \text{ \AA} - ZnSe)_{82}$ СР волновода, широкозонные $Be_{0.05}Mg_{0.06}Zn_{0.89}Se$ эмиттерные слои *n*- и *p*-типа, легированные иодом и азотом соответственно, и ZnSe/BeTe модулированно-легированную градиентную СР с 10 нм *p*⁺-слоем BeTe для образования омического контакта с малым сопротивлением.

Для характеристики структур использовались методы двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Спектры фотолюминесценции (ФЛ), возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) и поглощения света в свободных эпитаксиальных пленках снимались в проточном гелиевом криостате в температурном диапазоне 5–300 К на установке СДЛ-2. В качестве источников возбуждения использовался He–Cd-лазер с длиной волны излучения 325 нм или галогенная лампа. Лазерные характеристики изучались в условиях импульсной оптической (азотный лазер с длительностью импульса 8 нс) и инжекционной (длительность импульса 100 нс) накачек. Полосковые лазерные меза-структуры формировались обычной фотолитографией с использованием Al_2O_3 в качестве диэлектрика и напыленного Pd/Pt/Al-контакта к легированному *p*-слоям. Свободные эпитаксиальные пленки получались в результате удаления подложки GaAs селективным химическим травлением.

3. Результаты и обсуждение

Двухкристалльная рентгеновская кривая качания типичной структуры с СР ZnSSe/ZnCdSe представлена на рис. 2. Положение пика нулевого рефлекса от $\text{Zn}_{0.15}\text{Se}_{0.85}/\text{Zn}_{0.87}\text{Cd}_{0.13}\text{Se}$ СР практически совпадает с

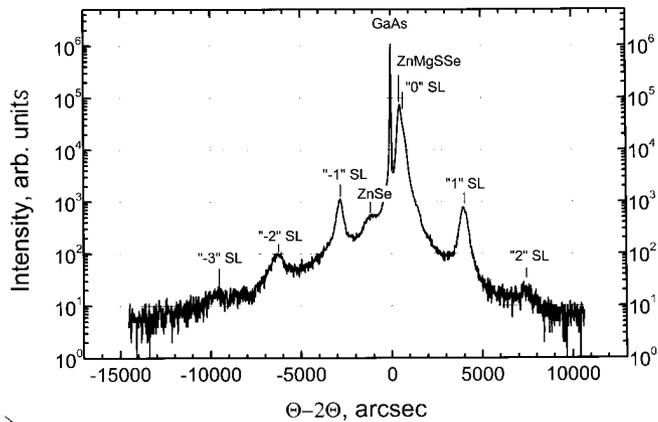


Рис. 2. Двухкристалльная рентгеновская кривая качания структуры ZnMgSSe/(СР — ZnSSe/ZnCdSe)/ZnCdSe ДГС РО лазера, выращенного методом перекрытия молекулярных потоков.

пиком ZnMgSSe, и оба этих пика расположены вблизи пика GaAs подложки. В изображении структуры, полученном методом ПЭМ со скола образца (рис. 3), наблюдаются четкие границы раздела и фактически отсутствуют дислокации несоответствия. На рис. 4 приведены спектры ФЛ и ВФЛ этой структуры при 77 К. Полуширина линии ФЛ составляет 14 мэВ (10 мэВ при 5 К). Сплошной линией показан также спектр поглощения свободной пленки, в котором отчетливо разрешается пик экситона тяжелой дырки от одиночной КЯ. Пики экситонов тяжелой и легкой дырки в СР совпадают в спектрах поглощения свободной пленки и ВФЛ исход-

ной структуры, что свидетельствует о псевдоморфности роста и отсутствии нескомпенсированных напряжений в эпитаксиальной структуре. Состав твердого раствора ZnCdSe КЯ в этом образце соответствует люминесценции с длиной волны вблизи 490 нм при 300 К. Расчет зонных параметров с учетом псевдоморфных напряжений в слоях подтверждает, что ограничение дырок в такой КЯ сравнимо со структурами, имеющими соответствующий волновод ZnSSe, при лучшем оптическом ограничении, определяемом малой эффективной шириной запрещенной зоны СР, сравнимой с E_g ZnSe [16]. Лазерная генерация при оптической накачке наблюдалась в этом образце на длинах волн 473 и 491 нм при 77 и 300 К соответственно, а измеренное значение пороговой плотности мощности накачки менее 20 кВт/см^2 является одним из лучших значений, опубликованных для лазеров на основе ZnSe с длиной волны генерации вблизи 490 нм при 300 К. Изменение пороговой плотности накачки менее чем в 3 раза при повышении температуры от 77 до 300 К подтверждает наличие хорошего электронного ограничения.

Оптические свойства структуры с МКЯ исследовались как в исходных образцах, так и в свободных пленках. В спектрах поглощения свободных пленок отчетливые экситонные пики прослеживаются вплоть до температуры 300 К. Сравнение низкотемпературных спектров поглощения и спектров ВФЛ, измеренных на том же образце до удаления подложки, показывает, что освобождение эпитаксиальной структуры от подложки приводит к небольшому сдвигу ($\sim 8 \text{ мэВ}$) экситонного пика тяжелых дырок и большому сдвигу пика экситона легких дырок ($\sim 15 \text{ мэВ}$). Эти величины находятся в хорошем согласии с расчетами для случая псевдоморфно-напряженной гетероструктуры, что также свидетельствует об отсутствии существенной релаксации через дислокации несоответствия.

Лазерная генерация в структуре с МКЯ при оптической накачке исследовалась как в четырехсклоотых

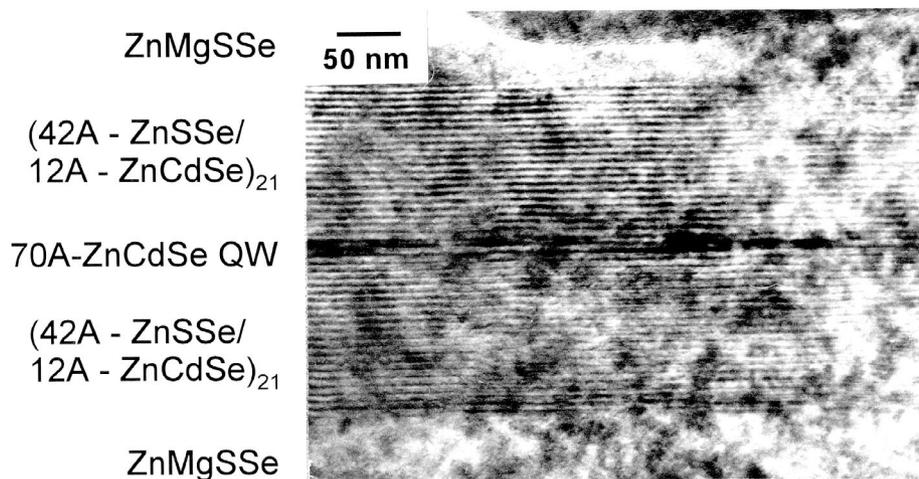


Рис. 3. ПЭМ изображение скола гетероструктуры ZnMgSSe/(СР — ZnSSe/ZnCdSe)/ZnCdSe.

образцах (в обычной волноводной геометрии), так и в приготовленных из свободных пленок поверхностно-излучающих лазеров и наблюдалась для обоих типов образцов вплоть до комнатной температуры. Поверхностно-излучающие лазеры изготавливались путем помещения свободной пленки в резонатор на основе кварцевой пластинки с напыленным металлическим зеркалом. Характерный вид спектров лазерной генерации (77 К) при излучении с поверхности и с торца приведен на рис. 5. Точками показан вид спектра поглощения. Лазеры с обычной волноводной геометрией продемонстрировали пороговую плотность накачки $11 \text{ кВт}/\text{см}^2$

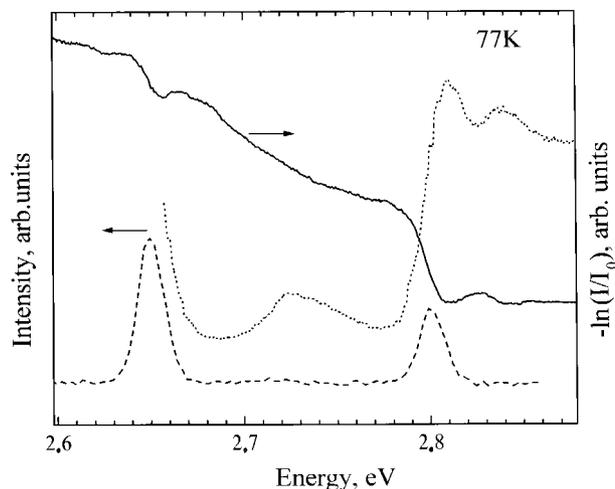


Рис. 4. Спектры поглощения свободной пленки (сплошная линия), а также ФЛ (штриховая линия) и ВФЛ (точки) спектры исходного образца структуры $\text{ZnMgSSe}/(\text{CP ZnSSe}/\text{ZnCdSe})/\text{ZnCdSe}$, измеренные при 77 К.

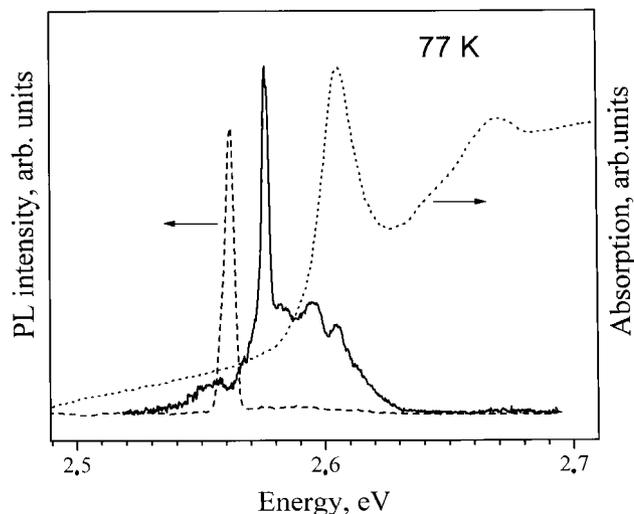


Рис. 5. Спектры лазерной генерации при 77 К образцов $\text{ZnMgSSe}/\text{ZnSSe}/\text{ZnCdSe}$ МКЯ лазеров. Сплошная линия соответствует поверхностно-излучающему лазеру, штриховая линия — лазеру с волноводной геометрией. Спектры поглощения свободной пленки показаны точками.

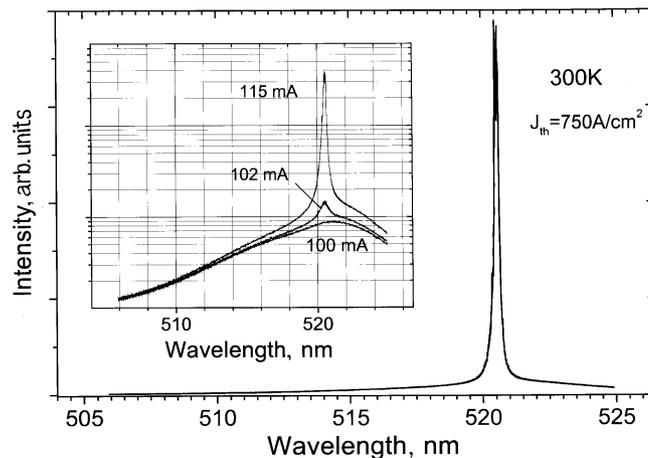


Рис. 6. Спектры генерации лазерного диода $\text{BeMgZnSe}/\text{ZnCdSe}$ ДГС РО КЯ лазера с волноводной областью на основе CP $\text{BeZnSe}/\text{ZnSe}$, измеренные при 300 К.

при 77 К и $\sim 22 \text{ кВт}/\text{см}^2$ при 300 К. Значение пороговой плотности накачки для поверхностно-излучающих лазеров составило 65 и $110 \text{ кВт}/\text{см}^2$ при 77 и 300 К соответственно.

Типичные спектры электролюминесценции и лазерной генерации при 300 К для структуры $\text{BeMgZnSe}/\text{ZnCdSe}$ ДГС РО КЯ лазера с волноводом на основе CP $\text{BeZnSe}/\text{ZnSe}$ представлены на рис. 6. Среднее значение пороговой плотности тока составляет $750 \text{ А}/\text{см}^2$, а характеристическая температура T_0 — 307 К. Несмотря на отсутствие легирования, волноводные сверхрешетки обеспечивают хороший сбор носителей и их ограничение в КЯ. Отметим, что оптическое ограничение и, как следствие, пороговые характеристики лазерных структур могут быть далее улучшены при переходе к CP на основе $\text{BeZnSe}/\text{ZnCdSe}$ за счет увеличения разности показателей преломления между волноводом и четверными твердыми растворами, составляющими эмиттерные слои.

Заключение

Предложена и экспериментально опробована МПЭ технология безостановочного роста лазерных гетероструктур на основе ZnSe. Высококачественные переменного-напряженные CP и МКЯ реализованы в широком диапазоне составов КЯ и эмиттеров в результате простого изменения соотношения толщин ям и барьеров. Применение короткопериодных CP в качестве волновода оптически накачиваемых лазеров $\text{ZnMgSSe}/\text{ZnSSe}/\text{ZnCdSe}$ привело к уменьшению пороговой плотности мощности накачки. На примере структуры с МКЯ показана возможность реализации структур с низким уровнем дислокаций несоответствия при толщинах, близких к критическим.

Впервые показана применимость концепции переменного-напряженных CP для системы материалов

(Be,Mg,Zn)Se и получены лазерные диоды с волноводом на основе CP BeZnSe/ZnSe, работающие при комнатной температуре.

Авторы благодарны Н.Н. Фалееву и А.А. Ситниковой за проведение рентгеноструктурных и ПЭМ исследований.

Работа была поддержана грантами РФФИ № 97-02-18269 (а), № 98-02-18206, а также программой Министерства науки РФ "Физика твердотельных наноструктур" № 97-2014 и № 97-1035.

Список литературы

- [1] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1417 (1997).
- [2] S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi, M. Ikeda. *Electron. Lett.*, **32**, 552 (1996).
- [3] J.M. Gaines, R.R. Drenten, K.W. Haberern, T. Marshall, D. Mensz, J.Petruzzello. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2462 (1993).
- [4] A. Waag, F. Fischer, K. Schüll, T. Baron, H.-J. Lugauer, Th. Litz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Keim, G. Reuscher, G. Landwehr. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1 (1997).
- [5] E.S. Oh, S.D. Lee, H.D. Jung, J.R. Kim, M.D. Kim, B.J. Kim, J.K. Ji, H.S. Park, T.I. Kim, S.V. Ivanov, A.A. Toropov, T.V. Shubina. *J. Appl. Phys.*, **80**, 5951 (1996).
- [6] S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, P.S. Kop'ev, J.R. Kim, H.D. Jung, H.S. Park. *J. Cryst. Growth*, **159**, 16 (1996).
- [7] T.V. Shubina, S.V. Ivanov, A.A. Toropov, G.N. Aliev, M.G. Tkatchman, S.V. Sorokin, N.D. Il'inskaya, P.S. Kop'ev. *J. Cryst. Growth*, **184/185**, 596 (1998).
- [8] D.C. Houghton, M. Davies, M. Dion. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 505 (1994).
- [9] B.J. Wu, L.H. Kuo, J.M. DePuydt, G.M. Haugen, M.A. Haase, L. Salamanca-Riba. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 379 (1996).
- [10] J.W. Matthews, A.S. Blakeslee. *J. Cryst. Growth*, **27**, 118 (1974).
- [11] R. People, J.C. Bean. *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 322 (1985).
- [12] A. Waag, Th. Litz, F. Fischer, H.-J. Lugauer, T. Baron, K. Schüll, U. Zehnder, T. Gerhardt, U. Lunz, M. Keim, G. Reuscher, G. Landwehr. *J. Cryst. Growth*, **184/185**, 1 (1998).
- [13] S.V. Ivanov, R.N. Kyutt, G.N. Mosina, L.M. Sorokin, S.V. Sorokin, P.S. Kop'ev. *Proc. 23rd Int. Symp. on Compound Semicond.* (St. Petersburg, 1996) [Inst. Phys. Conf. Ser. No. 155: Chapter 3, p. 223].
- [14] S. Sorokin, S. Ivanov, A. Toropov, T. Shubina, I. Sedova, M. Tkatchman, P. Kop'ev, Zh. Alferov. *Proc. Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology* (St. Petersburg, Russia, 1997) p. 206.
- [15] S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, I.L. Krestnikov, N.N. Faleev, B.Ya. Ber, I.V. Sedova, P.S. Kop'ev. *J. Cryst. Growth*, **184/185**, 70 (1998).
- [16] A.A. Toropov, S.V. Inanov, T.V. Shubina, A.V. Lebedev, L.M. Sorokin, S.V. Sorokin, G.N. Aliev, M.G. Tkatchman, N.D. Il'inskaya, P.S. Kop'ev. *Proc. Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology* (St. Petersburg, Russia, 1997) p. 210.

Редактор В.В. Чалдышев

Molecular beam epitaxy of alternatively-strained ZnSe-based multilayer heterostructures for blue-green lasers

S. Ivanov, A. Toropov, S. Sorokin, T. Shubina, N. Il'inskaya, A. Lebedev, P. Kop'ev, Zh. Alferov, H.-J. Lugauer*, G. Reuscher*, M. Keim*, F. Fischer*, A. Waag*, and G. Landwehr*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
* Physikalisches Institut,
Universität Würzburg, Germany

Abstract High quality ZnSe-based heterostructures are formed by a non-interruption molecular beam epitaxy technique utilizing a concept of strain compensation in alternatively-strained multilayers. To confirm the advantages of the technique, optically pumped ZnSSe/ZnCdSe laser structures containing short-period superlattices or multiple quantum wells have been grown and studied. The room-temperature injection laser diode with the BeZnSe/ZnSe superlattice waveguide is demonstrated.