

Новый материал для активной области приборов сине-зеленого спектрального диапазона — BeCdSe

© О.В. Некруткина^{¶,*}, С.В. Сорокин^{*,+}, В.А. Кайгородов^{*,−}, А.А. Ситникова^{*}, Т.В. Шубина^{*},
А.А. Торопов^{*}, С.В. Иванов^{*,+}, П.С. Копьев^{*}, Г. Рёшер⁺, В. Вагнер⁺, Дж. Гоерц⁺, А. Ваар[#], Г. Ландвер⁺

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

+ Институт физики Университета г. Вюрцбурга,
D-97074 Вюрцбург, Германия

Лаборатория физики полупроводников Университета г. Ульма,
89081 Ульм, Германия

− Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 октября 2000 г. Принята к печати 23 октября 2000 г.)

С использованием метода субмонослойной циклической эпитаксии впервые получен объемный слой твердого раствора BeCdSe толщиной 100 нм с концентрацией бериллия, близкой к 46%, что соответствует составу, согласованному по параметру решетки с подложкой GaAs. Также впервые получена низкотемпературная лазерная генерация на длине волны 460 нм с пороговой плотностью мощности около 40 кВт/см³ в структуре с множественными квантовыми ямами ZnSe/BeCdSe. Величина параметра прогиба зон в твердых растворах BeCdSe оценена в 4.5 эВ.

Введение

Несмотря на широкое развитие исследований в области разработки оптоэлектронных приборов на основе материалов A^{III}N, широкозонные соединения A^{II}B^{VI} по-прежнему остаются наиболее подходящими материалами для создания полупроводниковых лазеров в сине-зеленой области спектра, поскольку эта область пока недостижима для приборов на основе соединений нитридов III группы [1]. Основной проблемой, препятствующей промышленному использованию соединений A^{II}B^{VI}, на данный момент является относительно небольшое время жизни инжекционных лазеров (менее 400 пс) [2]. Традиционно в качестве активной области приборов используется относительно мягкий по прочности решетке ZnCdSe, характеризующийся большим рассогласованием параметра решетки с подложкой GaAs, что приводит к образованию и диффузии точечных дефектов в процессе работы лазера. Таким образом, существенный интерес для исследователей представляет получение новых широкозонных материалов A^{II}B^{VI}, излучающих в сине-зеленой спектральной области, обладающих повышенной прочностью кристаллической решетки и изопериодичных к GaAs.

В работе [3] в качестве нового материала для активной области оптоэлектронных приборов сине-зеленого диапазона был предложен BeCdSe, поскольку халькогениды бериллия характеризуются наибольшей прочностью решетки среди всех соединений A^{II}B^{VI} [4]. Теоретически [3], а также экспериментально [5] было показано, что, несмотря на существование большой области нестабильности в этой системе твердых растворов ($x = 0.03–0.38$ при псевдоморфном росте на

GaAs), обусловленной существенной разницей в постоянных решетки образующих бинарных соединений ($a_{\text{CdSe}} = 6.077 \text{ \AA}$, $a_{\text{BeSe}} = 5.139 \text{ \AA}$), возможно выращивание слоев твердого раствора BeCdSe, изопериодичных к подложке GaAs ($x \approx 0.46$). В данной работе представлены результаты оптических и структурных исследований впервые выращенного методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) объемного слоя BeCdSe толщиной 100 нм с концентрацией бериллия, близкой к $x \approx 0.46$, а также структуры с множественными квантовыми ямами ZnSe/BeCdSe, для которой впервые была продемонстрирована низкотемпературная лазерная генерация.

Эксперимент

Исследуемые структуры были выращены методом МПЭ при температуре $T_s = 300^\circ\text{C}$ на подложках GaAs (001). При выращивании BeCdSe использовался метод субмонослойной цифровой эпитаксии (СЦЭ). В этом режиме выращивание слоя твердого раствора осуществляется путем последовательного циклического осаждения субмонослоев CdSe и BeSe толщиной менее 0.3 монослоя (МС), а результирующий состав определяется соотношением их толщин. Структура, предназначенная для получения стимулированного излучения, состояла из пяти квантовых ям BeCdSe толщиной 2 нм, разделенных барьерами ZnSe толщиной 10 нм, а также верхнего и нижнего ограничивающих слоев Zn_{0.97}Be_{0.03}Se толщиной 100 и 1000 нм соответственно. В структуре с объемным слоем BeCdSe толщина верхнего и нижнего ограничивающих слоев Zn_{0.97}Be_{0.03}Se составила 50 и 400 нм соответственно. Калибровка скорости роста BeSe осуществлялась посредством регистрации осцилляций дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭ) в

[¶] E-mail: olya.nekrutkina@pop.ioffe.rssi.ru

процессе выращивания буферного слоя BeTe толщиной 5 МС. Толщина осажденного CdSe, выращиваемого как в МПЭ моде, так и в режиме эпитаксии с повышенной миграцией атомов, контролировалась оптическими и рентгено-дифракционными методами в соответствии с [6,7]. Для оценки состава слоев BeCdSe, выращиваемых в режиме МПЭ, было использовано отношение скоростей роста BeTe и BeCdSe, регистрируемых *in situ* методом ДБЭ.

Структурные исследования проводились методами двухкристальной рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались при температуре 80 К, в качестве источника возбуждения использовался He–Cd-лазер с длиной волны излучения 325 нм. Лазерные характеристики исследовались в условиях импульсной оптической накачки (азотный лазер с длительностью импульса 8 нс и длиной волны 337 нм).

Результаты и обсуждение

Теоретические расчеты, проведенные в приближении термодинамического равновесия с использованием модели регулярного твердого раствора, позволили получить картину зон нестабильности и несмешиваемости в системе BeSe–CdSe (рис. 1). Видно, что при температуре эпитаксии зоны нестабильности и несмешиваемости, соответствующие областям, расположенным выше точек пересечения бинодали (кривая 1) и спинодали (кривая 2) с изотермой 300°С, охватывают практически весь диапазон составов. При учете упругих напряжений в системе, возникающих из-за несоответствия параметров решетки слоя и подложки, формы бинодали (кривая 3)

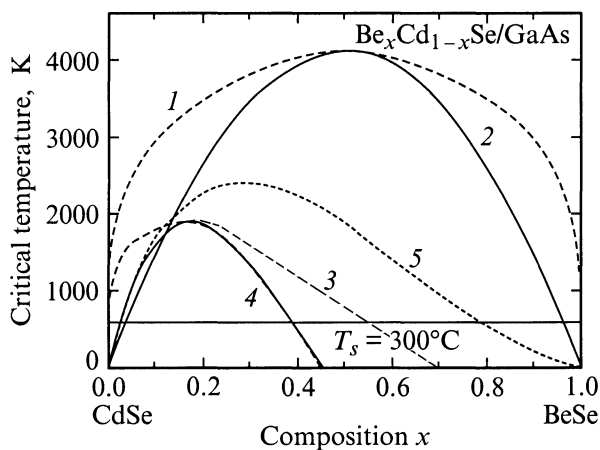


Рис. 1. Зоны нестабильности и несмешиваемости системы BeSe–CdSe, рассчитанные в приближении модели твердого регулярного раствора: 1 — химическая бинодали, 2 — химическая спинодали, 3 — когерентная бинодали, 4 — когерентная спинодали, 5 — спинодали для слоя с частичной релаксацией упругих напряжений.

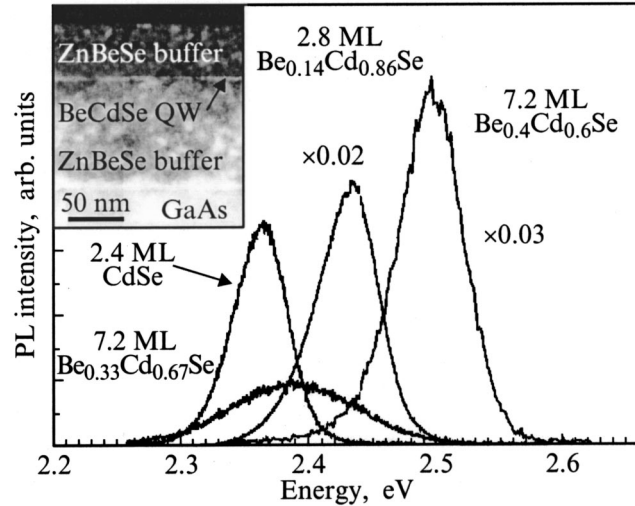


Рис. 2. Спектры низкотемпературной фотолюминесценции квантовых ям с различным содержанием бериллия. На вставке — фотография структуры с квантовой ямой Be_{0.4}Cd_{0.6}Se, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии.

и спинодали (кривая 4) существенно изменяются. Зоны нестабильности и несмешиваемости уменьшаются, делая возможным получение твердых растворов с большим содержанием бериллия (> 38%) в квазиравновесных условиях при псевдоморфном росте. При частичной релаксации упругих напряжений в слое (например, при превышении критической толщины) зоны нестабильности и несмешиваемости расширяются в сторону больших концентраций бериллия. Таким образом, результаты расчетов показывают, что в системе BeCdSe возможно выращивание псевдоморфных изопериодичных к GaAs слоев (с концентрацией Be $x \approx 0.46$).

В работе [3] были описаны выращенные методом МПЭ тонкие (0.8 нм) квантовые ямы BeCdSe/ZnSe с концентрацией бериллия до нескольких процентов без признаков фазового распада. Для расширения диапазона составов внутри области нестабильности было предложено использовать сильно неравновесный метод субмонослойной цифровой эпитаксии, прежде применявшейся при росте соединений A^{III}B^V [8] и впервые использованный нами для роста по методу МПЭ A^{II}B^{VI}. Применение этого метода позволило вырастить квантовые ямы (КЯ) с хорошим структурным качеством с концентрацией бериллия до $x \approx 0.15$. На рис. 2 показано, что интенсивность люминесценции из КЯ Be_{0.14}Cd_{0.86}Se/ZnSe в 50 раз превышает интенсивность ФЛ из КЯ CdSe. Следует отметить, что для сходной структуры с КЯ CdSe (2.8 нм) нами ранее была получена лазерная генерация с рекордно низкой пороговой плотностью накачки при комнатной температуре [9]. Однако даже при использовании неравновесного метода СЦЭ дальнейшее увеличение концентрации бериллия приводит к появлению признаков фазового распада [3]. Тем не менее при дальнейшем

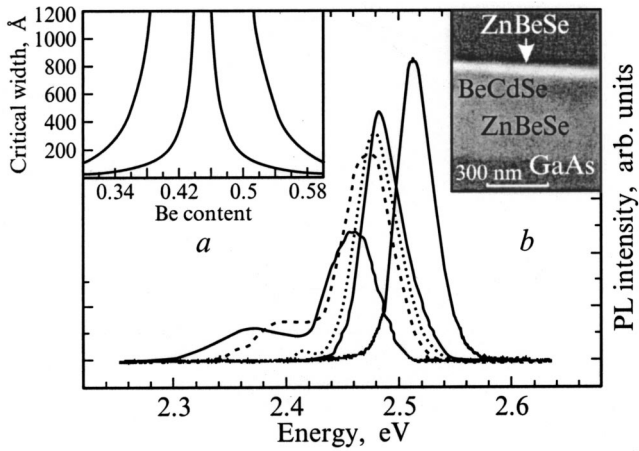


Рис. 3. Спектры низкотемпературной фотолюминесценции объемного слоя BeCdSe, измеренные в различных точках образца вдоль направления градиента концентрации Be. На вставках: *a* — результаты расчета зависимости критической толщины слоя BeCdSe от концентрации бериллия в различных моделях, *b* — фотография поперечного сечения структуры, полученная методом сканирующей электронной микроскопии.

увеличении концентрации Be и переходе границы зоны неустойчивости ($x \approx 0.4$) структуры с КЯ BeCdSe/ZnSe снова демонстрируют столь же яркую люминесценцию, что и в случае КЯ $\text{Be}_{0.14}\text{Cd}_{0.86}\text{Se}/\text{ZnSe}$ (см. рис. 2). Структурные исследования, в частности методом ПЭМ, показывают хорошую морфологию исследуемых образцов и отсутствие структурных дефектов (см. вставку на рис. 2). Таким образом, применение метода СЦЭ дает возможность получения КЯ BeCdSe/ZnSe с концентрацией бериллия в глубине области неустойчивости системы. Следует отметить, что исследования двух структур, содержащих МКЯ BeCdSe/ZnSe с существенным градиентом содержания бериллия по площади подложки (от 40 до 48%), выращенных методом обычной МПЭ и СЦЭ, показали [5], что оптические характеристики для обеих структур, в частности интенсивность люминесценции, сравнимы по порядку величины, в то время как структурное качество КЯ, выращенных методом СЦЭ, несколько выше.

Для исследования свойств изопериодических составов BeCdSe методом СЦЭ была выращена структура со слоем BeCdSe толщиной 100 нм. Отсутствие азимутального вращения подложки в процессе эпитаксии привело к заметному градиенту концентрации бериллия в BeCdSe. На рис. 3 представлены спектры ФЛ, измеренные в различных точках образца вдоль направления градиента концентрации Be. Поскольку рентгеновские исследования показали, что максимальная концентрация Be в образце составляет $\sim 47\%$, что близко к твердому раствору, изопериодному с GaAs, можно ожидать, что при уменьшении содержания бериллия в слое интенсивность люминесценции будет также уменьшаться за счет увеличения рассогласования параметра решетки слоя и

подложки и, соответственно, из-за релаксации упругих напряжений в слое, приводящей к возникновению структурных дефектов. Поведение основной линии люминесценции на рис. 3 подтверждает это предположение, в то время как появление дополнительного длинноволнового пика может быть интерпретировано как начало фазового распада. Поскольку зона неустойчивости расширяется по мере релаксации упругих напряжений в слое (рис. 1), можно предположить наличие частичной релаксации напряжений в структуре, несмотря на то что нижняя граница содержания бериллия в слое лежит существенно выше спиновальной кривой для псевдоморфного слоя (38%).

Нами было выращено несколько структур с объемным слоем BeCdSe как методом обычной МПЭ, так и методом СЦЭ. Из этой серии хорошим структурным качеством обладали лишь слои, выращенные методом СЦЭ. Можно предположить, что при выращивании методом МПЭ релаксация упругих напряжений в слое происходит при превышении критической толщины, за счет, например, флуктуаций интенсивностей потоков молекулярных пучков. Метод же СЦЭ позволяет с большей точностью контролировать состав и толщину выращиваемого слоя и значительно меньше чувствителен к флуктуациям потоков. Зависимость критической толщины слоя BeCdSe от концентрации бериллия была рассчитана с использованием равновесной механической модели Мэттьюза–Блэкли [10] в качестве нижней границы и модели энергетического баланса Пипла–Бина [11] в качестве верхней границы. Из этих оценок видно (см. вставку *a* на рис. 3), что толщина 100 нм превышает критическую для слоя BeCdSe с концентрацией Be меньше 38% (согласно модели Пипла–Бина) или даже 44% (согласно модели Мэттьюза–Блэкли). Таким образом, учитывая наличие заметного градиента концентрации Be по площади структуры, можно ожидать существенного ухудшения морфологии слоя в области с малой концентрацией Be. Тем не менее на фотографии поперечного сечения структуры, полученной методом сканирующей электронной микроскопии, наблюдается однородность морфологии слоя по всему образцу (см. вставку *b* на рис. 3).

На рис. 4 представлена вся совокупность данных по ФЛ BeCdSe, которыми мы располагаем на данный момент: данные для КЯ толщиной 0.8 [3], 2 нм [5], а также для структур, описываемых в этой статье. Результат моделирования зависимости ширины запрещенной зоны E_g от концентрации бериллия x согласно соотношению

$$E_g(\text{BeCdSe}) = (1 - x)E_g(\text{CdSe}) + xE_g(\text{BeSe}) - x(1 - x)C,$$

где C — параметр прогиба зоны, представлен сплошной кривой. Оценка, выполненная на основе данных по КЯ, является достаточно грубым приближением, поскольку при таком подходе не учитываются влияние на положение линии ФЛ наличия упругих напряжений в слое и ширины КЯ. Оценка, проведенная с учетом данных по люминесценции объемного слоя BeCdSe, дает для C значение 4.5 эВ. Столь большое значение параметра

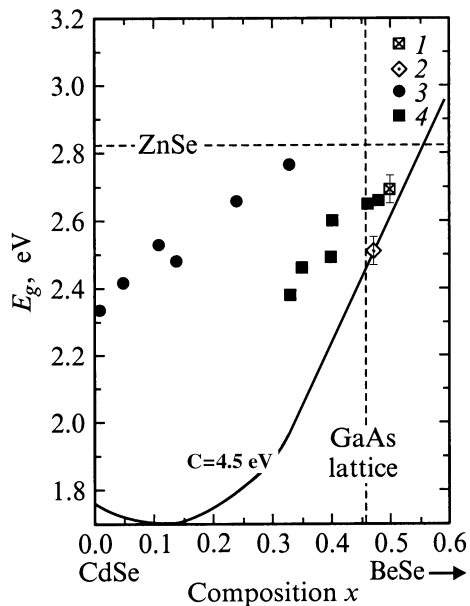


Рис. 4. Зависимость $E_g(x)$ для $\text{Be}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$. Данные по люминесценции структур, рассматриваемых в данной работе: 1 — для структуры с множественными квантовыми ямами $\text{Be}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}/\text{ZnSe}$; 2 — для структуры с объемным слоем BeCdSe (в точке с максимальным содержанием бериллия); 3 — данные для квантовых ям BeCdSe толщиной 0.8 [3] и 2 нм [5], 4 — наши данные. Результат расчета зависимости $E_g(x)$ с параметром прогиба зон $C = 4.5$ эВ представлен сплошной кривой.

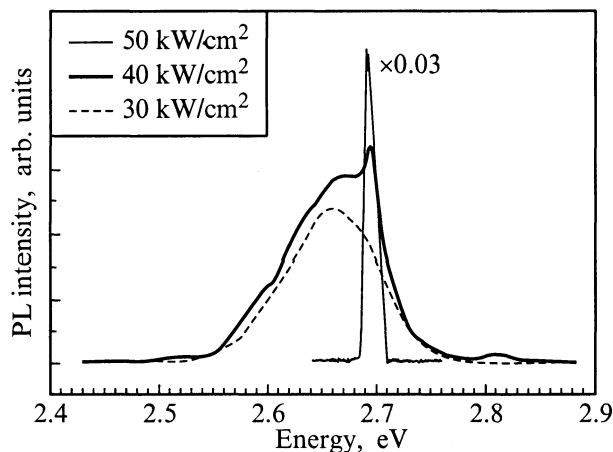


Рис. 5. Низкотемпературные спектры спонтанного и стимулированного излучения структуры с множественными квантовыми ямами $(2\text{ нм-Be}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}/10\text{ нм-ZnSe})_5$.

прогиба зоны наблюдалось ранее для систем, также характеризующихся существенным рассогласованием параметров решетки составляющих бинарных соединений, например для $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ [12].

Большое значение параметра прогиба зон оказывает существенное влияние на возможность использования BeCdSe в структурах лазерных диодов. Несмотря на

отсутствие Mg в ограничивающих слоях, приводящее к слабому оптическому ограничению, нам удалось получить стимулированное излучение при температуре 80 К в структуре, состоящей из пяти КЯ $\text{Be}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}/\text{ZnSe}$. На рис. 5 представлены спектры спонтанного и стимулированного излучения, полученные при накачке импульсным азотным лазером. Поскольку концентрация бериллия в КЯ BeCdSe превышает 46% (изопериодный твердый раствор к подложке GaAs), напряжения в слое приводят к появлению дополнительных энергетических состояний, дающих в спектре излучения широкую линию, расположенную на длинноволновом краю и не принимающую участия в лазерной генерации, а стимулированное излучение возникает на "голубом" краю спектра.

Отсутствие в литературе полного набора параметров не позволяет провести корректные расчеты и оценить величины разрывов зон и тип гетероперехода $\text{BeCdSe}/\text{ZnSe}$ в зависимости от содержания бериллия. Поскольку, с одной стороны, упругие напряжения необходимо учитывать при составах, далеких от изопериодных к GaAs ($x \approx 0.46$), и, с другой стороны, наибольший интерес представляет именно диапазон концентраций Be вблизи этого значения, мы провели оценку разрывов зон при $x \approx 0.46$ без учета фактора напряжений в слое.

Разрывы зон в системе $\text{BeCdSe}/\text{ZnSe}$ оценивались в соответствии с правилом транзитивности как сумма разрывов зон в системах $\text{BeCdSe}/\text{CdSe}$ и CdSe/ZnSe . Разрывы зон для системы CdSe/ZnSe могут быть легко рассчитаны согласно [13], в то же время для гетероперехода $\text{BeCdSe}/\text{CdSe}$ предполагалось, что ΔE_g в основном приходится на разрыв в зоне проводимости, поскольку для этой системы при переходе от одного материала к другому меняются только катионы. Несмотря на то что предположение о фиксированном распределении ΔE_g между зоной проводимости и валентной зоной, очевидно, неприменимо ко всему диапазону концентраций бериллия из-за большого значения параметра прогиба зон, оно вполне применимо в области больших концентраций бериллия, где зависимость $E_g(x)$ близка к линейной. Результаты этой достаточно грубой оценки позволяют считать, что в области концентраций бериллия, близких к $x \approx 0.46$, гетеропереход $\text{BeCdSe}/\text{ZnSe}$ является переходом типа I. Тем не менее вопрос о величине разрывов зон и типе гетероперехода $\text{BeCdSe}/\text{ZnSe}$ требует дальнейших исследований.

Заключение

Методом субмонослойной цифровой эпитаксии была выращена структура с множественными квантовыми ямами (МКЯ) $\text{ZnSe}/\text{BeCdSe}$ и впервые получен слой объемного BeCdSe толщиной 100 нм. Концентрация бериллия в обеих структурах близка к $x \approx 0.46$, что соответствует раствору, изопериодному к подложке GaAs . Обе структуры продемонстрировали яркую фотолюминесценцию вплоть до комнатной температуры. Впервые в структуре

с МКЯ ZnSe/BeCdSe была получена низкотемпературная лазерная генерация на длине волны 460 нм с пороговой плотностью накачки около 40 кВт/см². Большое значение параметра прогиба зон в системе BeCdSe (около 4.5 эВ), в сочетании с улучшенными прочностными характеристиками, связанными с большим содержанием бериллия, позволяет рассматривать ненапряженный, согласованный по параметру решетки с подложкой, BeCdSe в качестве перспективного материала для оптоэлектронных приборов, в частности лазеров в зелено-голубой области спектра.

Работа была поддержана грантами РФФИ № 99-02-17097, 00-02-17022 и 00-02-16997, а также программой Министерства науки РФ "Физика твердотельных наноструктур", Фондом Фольксваген и грантом ИНТАС № 97-31907.

Список литературы

- [1] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Matsu-shita, T. Mukai. *Appl. Phys. Lett.*, **76**(1), 22 (2000).
- [2] E. Kato, H. Noguchi, M. Nagai, H. Okuyama, A. Kijima, A. Ishibashi. *Electron. Lett.*, **34**, 282 (1998).
- [3] S.V. Ivanov, A.A. Toropov, T.V. Shubina, A.V. Lebedev, S.V. Sorokin, A.A. Sitnikova, P.S. Kop'ev, G. Reuscher, M. Keim, F. Bensing, A. Waag, G. Landwehr, G. Pozina, J.P. Bergman, B. Monemar. *J. Cryst. Growth*, **214/215**, 109 (2000).
- [4] C. Verie. *J. Electron. Mater.*, **27**(6), 782 (1998).
- [5] S.V. Ivanov, A.A. Toropov, T.V. Shubina, S.V. Sorokin, O.V. Nekrutkina, V.A. Kaygorodov, P.S. Kop'ev, G. Reuscher, A. Waag, G. Landwehr. *Phys. St. Sol. (a)*, **180**, 275 (2000).
- [6] S.V. Ivanov, A.A. Toropov, T.V. Shubina, S.V. Sorokin, A.V. Lebedev, I.V. Sedova, P.S. Kop'ev, G.R. Pozina, J.P. Bergman, B. Monemar. *J. Appl. Phys.*, **83**, 3168 (1998).
- [7] R.N. Kyutt, A.A. Toropov, S.V. Sorokin, T.V. Shubina, S.V. Ivanov, M. Karlsteen, M. Willander. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 373 (1999).
- [8] R. Cingolani, O. Brandt, L. Tapfer, G. Scamarcio, G.C. La Rocca, K. Ploog. *Phys. Rev. B*, **42**, 3209 (1990).
- [9] S.V. Ivanov, A.A. Toropov, S.V. Sorokin, T.V. Shubina, I.V. Sedova, A.A. Sitnikova, P.S. Kop'ev, Z.I. Alferov, A. Waag, H.-J. Lugauer, G. Reuscher, M. Keim, G. Landwehr. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 498 (1999).
- [10] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee. *J. Cryst. Growth*, **27**, 118 (1974).
- [11] R. People, J.C. Bean. *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 322 (1985).
- [12] T. Peng, J. Piprek, G. Qui, J.O. Olowolafe, K.M. Unruh, C.P. Swann, E.F. Schubert. *Appl. Phys. Lett.*, **71**(17), 2439 (1997).
- [13] H.J. Lozykovski, V.K. Shastri. *J. Appl. Phys.*, **69**, 3235 (1991).

Редактор Т.А. Полянская

BeCdSe as a novel material for the active region of blue-green optoelectronic devices

O.V. Nekrutkina*, S.V. Sorokin*,+,
V.A. Kaygorodov*,-, A.A. Sitnikova*, T.V. Shubina*,
A.A. Toropov*, S.V. Ivanov*,+, P.S. Kop'ev*,
G. Reuscher⁺, V. Wagner⁺, J. Geurts⁺, A. Waag[#],
G. Landwehr⁺

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Science,
194021 St. Petersburg, Russia

+ Physikalisches Institut der Universität Würzburg,
D-97074 Würzburg, Germany

Abteilung Halbleiterphysik, Universität Ulm,
89081 Ulm, Germany

- St. Petersburg Electrotechnical University,
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract Bulk 100 nm-width BeCdSe layers with Be concentration close to lattice-matched to GaAs one ($\sim 46\%$) have been grown for the first time using sub-monolayer digital alloying technique. Low-temperature stimulated emission at wavelength of 460 nm has been obtained for the first time under optical pumping in BeCdSe/ZnSe multiple quantum well structure with the lasing threshold of $\sim 40 \text{ kW/cm}^2$. The bowing parameter of the energy gap of this ternary alloy has been estimated as 4.5 eV.