

Влияние термического отжига на люминесцентные свойства квантово-размерных структур на основе соединений ZnCdSe/ZnSe

© Е.М. Дианов, П.А. Трубенко, Е.Э. Филимонов, Е.А. Щербаков

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

(Получена 8 апреля 1996 г. Принята к печати 24 апреля 1996 г.)

Исследуются термическая стабильность и люминесцентные свойства ZnCdSe/ZnSe квантово-размерных структур, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Проводится сравнительный анализ спектров фотолюминесценции структур до и после отжига. В спектрах образцов после отжига (при 500°С) наблюдается падение интенсивности линии экситонной люминесценции более чем на 2 порядка и увеличение интенсивности глубоких уровней. В результате отжига при более низкой температуре (около 400°С) было обнаружено сужение линии экситонной люминесценции и смещение максимума в длинноволновую область.

Введение

В последнее время появилось большое количество работ посвященных исследованию материалов $A^{II}B^V$, в частности ZnSe, ZnCdSe, перспективных для создания инжекционных сине-зеленых полупроводниковых лазеров [1,2]. Одним из важных вопросов является термическая стабильность таких лазерных структур. С этой точки зрения исследование термической стабильности и процессов взаимной диффузии в соединениях $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ представляет большой интерес. Следует отметить, что рост таких структур происходит обычно на подложках GaAs, которые имеют такую же структуру и близкую постоянную кристаллической решетки, рассогласование между GaAs и ZnSe составляет 0.27%. При этом в структуре, состоящей из набора квантовых ям $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$, возникают внутренние напряжения, связанные с различиями в постоянных кристаллических решеток. Можно предположить, что при отжиге таких структур должна происходить релаксация напряжений, что приведет к изменению эффективной ширины запрещенной зоны сверхрешетки и уменьшению ширины линии экситонной люминесценции. Ранее в работах [3,4] были приведены спектры люминесценции $Zn_{0.8}Cd_{0.2}Se/ZnSe$ сверхрешеток при 1.4 К до и после отжига в потоке Se при 400, 600°С в течение 4.5 ч, при этом структура оставалась стабильной к процессу отжига. С другой стороны, в работе [5] приводятся данные электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения по результатам диффузии Cd при термическом отжиге квантово-размерных структур (КРС) CdSe/ZnSe. Образцы отжигались в течение 1 ч при температурах в диапазоне от 340 до 400°С. Было установлено, что коэффициент диффузии Cd в ZnSe в этом диапазоне температур имеет следующее значение: $D(T) = 1.9 \cdot 10^{-4} [cm^2/c] \exp(-1.8[eV]/kT)$. Эти результаты находятся в противоречии с данными из работ [3,4].

В настоящей работе мы сообщаем результаты исследования влияния термического отжига на люминесцентные свойства КРС $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$.

Эксперимент

КРС структуры были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии. При росте использовались отдельные эффузионные ячейки для каждого из элементов — Zn, Cd, Se. Рост производился на GaAs (100) подложках с 3° разориентацией в направлении (011). Детали роста были приведены ранее [6]. Морфология поверхности выращиваемой структуры в ходе роста контролировалась по картине дифракции отраженных быстрых электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ. Влияние отжига исследовалось на квантово-размерной структуре $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$, состоящей из буферного слоя ZnSe (156 нм) и 90-периодной КРС (5.2 нм $Zn_{0.86}Cd_{0.14}S$, 5.2 нм ZnSe) и покровного слоя ZnSe (78 нм) (рис. 1).

С целью изучения термической стабильности и процессов взаимной диффузии на люминесцентные свойства КРС с напряженными слоями образцы подвергались "ударному" нагреву до температур 400 и 500°С. Время нагрева до заданной температуры составляло 50 с, кроме этого был произведен отжиг образцов при температуре 400°С в течение 5 мин. Структуры до и после отжига исследовались методом низкотемпературной фотолюминесценции при 11 К. В качестве источника возбуждения использовалась ртутная лампа, из спектра излучения которой выделялась ультрафиолетовая линия 3.396 эВ (365 нм) мощностью 50 мВт/см². Излучение фотолюминесценции (ФЛ) проходило через монохроматор МДР-6 и регистрировалось диодной линейкой Spectroscopy Instruments, а полученный видеосигнал обрабатывался контроллером O-SMA ST-100.

Обсуждение результатов

Результаты исследования люминесцентных свойств $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ КРС до и после отжига представлены на рис. 1–3. В спектрах неотожженных образцов наблюдается интенсивная синяя линия, которой отвечает рекомбинация тяжелых дырок и электронов

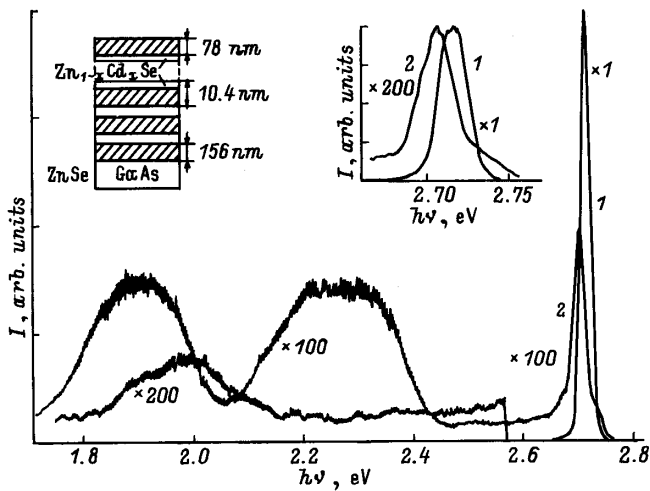


Рис. 1. Спектры ФЛ при 11К до отжига (1) и после отжига при 500° С, 50 с (2). На вставках: слева — схема расположения слоев КРС, справа — ФЛ в области экситонной люминесценции.

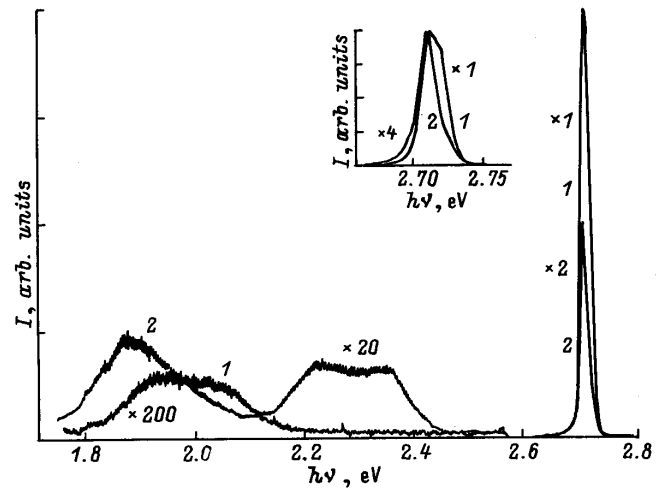


Рис. 2. Спектры ФЛ при 11К до отжига (1) и после отжига при 400° С, 50 с (2). На вставке — ФЛ в области экситонной люминесценции.

в квантовых ямах $Zn_{1-x}Cd_xSe$. В красной области наблюдается полоса самоактивированной люминесценции с максимумом 1.95 эВ, отвечающая глубоким уровням в буферном слое ZnSe, обусловленная наличием вакансий цинка V_{Zn}^- и/или комплексов вакансий цинка и атомов галлия $(V_{Zn}-Ga_{Zn})^-$ в подрешетке цинка [7]. При термическом отжиге наблюдается характерное поведение интенсивности линии экситонной люминесценции, чем больше время и выше температура отжига, тем значительнее падение интенсивности. В случае отжига образцов при температуре 500° С в течение 50 с (рис. 1) интенсивность экситонной люминесценции падает более чем на 2 порядка. Кроме этого в спектрах отожженных образцов наблюдается увеличение интенсивности полосы люминесценции глубоких уровней и возникновение нового максимума в области меньших энергий (1.89 эВ). При этом необходимо обратить внимание на динамику смещения максимума (1.89 эВ) в область меньших энергий в зависимости от температуры и времени отжига. Увеличение интенсивности полосы люминесценции глубоких уровней (1.95 эВ) вызвано увеличением концентрации вакансий цинка V_{Zn}^- и/или комплексов $(V_{Zn}-Ga_{Zn})^-$ в буферном слое ZnSe. Сдвиг максимума люминесценции глубоких уровней, по-видимому, является проявлением того, что в слоях $Zn_{1-x}Cd_xSe$ также возникают комплексы $(V_{Zn}-Ga_{Zn})^-$ в результате диффузии галлия из подложки. В пользу этого свидетельствует величина сдвига, который практически совпадает с разностью энергий запрещенных зон ZnSe и $Zn_{1-x}Cd_xSe$. Кроме того, в спектрах ФЛ отожженных образцов появляется новая широкая полоса люминесценции в области 2.1–2.4 эВ, природа которой пока не ясна. В спектре образца наблюдалось уменьшение полуширины линии экситонной люминесценции при отжиге при

температуре 40° С в течение 50 с и 5 мин соответственно на 1 и 4.7 мэВ (рис. 2, 3). Уменьшение полуширины связано с частичной релаксацией внутренних напряжений между слоями ZnSe и $Zn_{1-x}Cd_xSe$, которые составляют порядка $\epsilon = 0.1$ при концентрации Cd, равной 14%, в результате диффузии Cd и образования дислокаций несоответствия. В случае отжига в течение 50 с при температуре 500° С происходит увеличение полуширины линии экситонной люминесценции на 6.5 мэВ (рис. 1), что уже вызвано процессами деградации кристаллической структуры образца. В спектрах всех отожженных образцов наблюдается смещение максимума линии экситонной люминесценции в область меньших энергий по сравнению с этой линией в спектрах образцов до отжига. Наибольшее значение смещения наблюдается

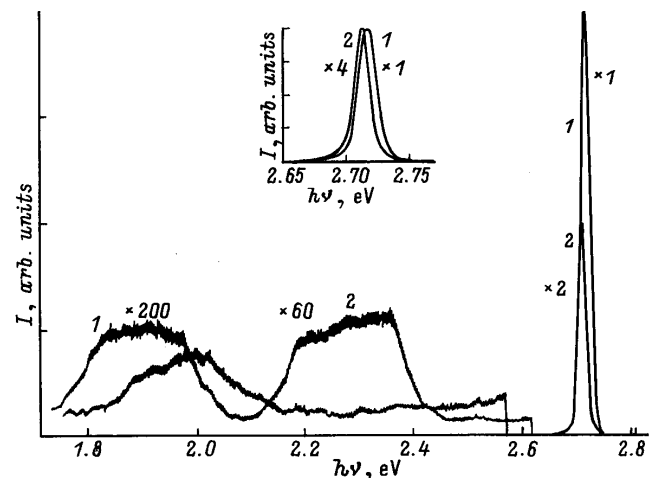


Рис. 3. Спектры ФЛ при 11К до отжига (1) и после отжига при 400° С, 5 мин (2). На вставке — ФЛ в области экситонной люминесценции.

у образца, отожженного при температуре 500°С в течение 50 с — 10 мэВ (рис. 1). Смещение максимума экситонной люминесценции объясняется диффузией Cd, что приводит к увеличению ширины ямы и, как следствие этого, к смещению энергетических уровней в ней. Следует добавить к этому, что за счет диффузии Cd в среднем уменьшается его концентрация в яме, а также появляется профиль концентрации по толщине ямы, что приводит к дополнительно уширению линии. Зная коэффициент диффузии для Cd и ZnSe, можно оценить величину расплывания ямы. Коэффициент диффузии при 500°С равен $D_{Cd}(500^\circ\text{C}) \approx 3.5 \times 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$. Длину диффузии можно оценить исходя из формулы $l_D = \sqrt{2 \cdot D(T) \cdot t}$, тогда $l_D = 1.17 \text{ нм}$ за 20 с (с учетом того, что заметная диффузия происходит при температурах выше 350°С). Таким образом, ширина квантовой ямы после отжига должна составить порядка 7.5 нм, что довольно хорошо согласуется с величиной 10 мэВ сдвига пика экситонной люминесценции, который соответствует увеличению ширины ямы на эту величину.

1. Заключение

В настоящей работе представлены данные по исследованию люминесцентных свойств КРС $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$. Проведен термический отжиг КРС $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{ZnSe}$ и сравнительный анализ спектров ФЛ отожженных и неотожженных образцов. В спектрах отожженных образцов наблюдалось характерное падение интенсивности линии экситонной люминесценции и увеличение интенсивности люминесценции глубоких уровней. В результате отжига было обнаружено сужение линии экситонной люминесценции (при 400°С) и смещение максимума в длинноволновую область, что объясняется диффузией Cd в барьерные слои ZnSe.

Список литературы

- [1] M.A. Haase, J. Qiu, J.M. DePuydt, H. Cheng. Appl. Phys. Lett., **59**, 1272 (1991).
- [2] G. Landwehr, D. Hommel. Phys. St. Sol. (b), **187**, 269 (1995).
- [3] T. Yokogawa, P.D. Floyd, J.L. Merz, H. Luo, J.K. Furdyna. J. Cryst. Growth, **138**, 564 (1994).
- [4] T. Yokogawa, J.L. Merz, H. Luo, J.K. Furdyna, S. Lau, M. Kuttler, D. Bimberg. Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 1159 (1995).
- [5] A. Rosenauer, T. Reisinger, E. Steinkirchner, J. Zweck, W. Gebhardt. J. Cryst. Growth, **152**, 42 (1995).
- [6] Е.М. Дианов, А.М. Прохоров, П.А. Трубенко, Е.А. Щербаков. ФТП, **28**, 1278 (1994).
- [7] J. Gutowski, N. Presser, G. Kudlek. Phys. St. Sol. (a), **120**, 11 (1990).

Редактор В.В. Чалдышев

The effect of thermal annealing on luminescence properties of ZnCdSe/ZnSe multiple quantum wells structures.

E.M. Dianov, P.A. Trubenko, E.Ed Filimonov, E.A. Shcherbakov.

Fiber Optics Research Center at The General Physics Institute,
Russian Academy of Sciences,
117942 Moscow, Russia.

Abstract Thermal stability and luminescence properties of ZnCdSe/ZnSe multiple quantum wells structures grown by molecular-beam epitaxy technology have been investigated. Comparison analysis of photoluminescence spectra of pre- and postannealing structures has been performed. Drop of intensity of excitonic luminescence line by more than two orders of magnitude was observed alongside with increase in intensity of deep levels in spectra of annealed samples (at 500°С). As a result of annealing at a lower temperature (about 400°С) the narrowing of excitonic luminescence line and shift of maximum in the longwave range have been discovered.

E-mail:truben@flivver.gpi.ac.ru (Trubenko)