

Сине-зеленые лазеры на основе ZnSe с новым типом активной области

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

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

* Институт физики университета г. Вюрцбурга, Германия

(Получена 1 марта 1999 г. Принята к печати 2 марта 1999 г.)

Представлены результаты исследования молекулярно-пучковой эпитаксии лазерных гетероструктур на основе ZnSe с новой конструкцией активной области, содержащей дробно-монослойную область рекомбинации CdSe в расширенной квантовой яме ZnSe и волновод на основе переменного-напряженной короткопериодной сверхрешетки. Выращивание дробно-монослойной области CdSe с номинальной толщиной 2–3 монослоя, т.е. ниже критической толщины, на поверхности ZnSe ($\Delta a/a \sim 7\%$) приводит к формированию самоорганизующихся псевдоморфных островков, обогащенных CdSe, с латеральными размерами $\sim 10\text{--}30$ нм и плотностью $\sim 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, которые служат эффективными центрами локализации носителей, вызывая эффективное пространственное разделение дефектных областей и областей излучательной рекомбинации и, как результат, увеличение квантовой эффективности. Получены структуры лазеров для оптической накачки в системе (Zn,Mg)(S,Se) с рекордной пороговой плотностью мощности (менее 4 кВт/см^2 при 300 К), а также непрерывные лазерные диоды в системе (Be,Mg,Zn)Se с дробно-монослойной активной областью CdSe толщиной (2.5–2.8) монослоя. Лазерные структуры и диоды обладают улучшенной деградационной устойчивостью.

1. Введение

Несмотря на предпринимаемые в последние годы большие усилия по оптимизации лазерных диодов с квантовыми ямами на основе ZnSe, увеличение времени жизни синие-зеленых $A^{II}B^{VI}$ -лазеров до уровня их коммерческого использования по-прежнему остается нерешенной задачей [1]. Как и в структурах лазерных диодов на основе GaAs, распространение и размножение дефектов в активной области является основной причиной деградации, даже если изначальная (непосредственно после роста) плотность дефектов не превышает 10^4 см^{-2} . Один из способов преодоления проблемы деградации состоит в разработке новой структуры активной области, которая сможет обеспечить: 1) лучшее оптическое и электронное (дырочное) ограничение и 2) большую энергию активации образования и распространения протяженных дефектов в активной области. Было показано, что использование переменного-напряженной короткопериодной сверхрешетки (СР) в качестве волновода является весьма эффективным способом решения этой проблемы [2–4]. Другая возможность улучшения характеристик ZnSe-лазерных структур связана с уменьшением размерности активной среды с 2D (квантовые ямы (КЯ)) до 0D (квантовые точки (КТ)). Наряду с очевидными преимуществами δ -образной плотности состояний, для реализации которых тем не менее необходимо получить достаточно однородное распределение по размерам чрезвычайно малых (боровский радиус экситона в ZnSe $a_B \sim 3$ нм) 0D-объектов, введение центров трехмерной локализации может приводить к пространственному разделению мест

локализации носителей и дефектных мест в активной области лазерной структуры [5]. В этом случае можно ожидать увеличения внутреннего квантового выхода, а также уменьшения скорости развития дефектов в процессе лазерной генерации, поскольку, как показано в [6], безызлучательная рекомбинация на дефектах является основной причиной их размножения и миграции. И, наконец, большие надежды в области улучшения деградационных характеристик связываются с использованием Be-содержащих соединений, обладающих наибольшей твердостью решетки среди широкозонных соединений $A^{II}B^{VI}$ [7].

Для получения излучения в синие-зеленой области видимого спектра (460–550 нм), соответствующей максимуму чувствительности человеческого глаза, в последнее время значительное внимание уделяется гетеропаре CdSe/ZnSe. Она во многом подобна хорошо исследованной гетеропаре InAs/GaAs, где большое рассогласование параметров решетки ($\sim 7\%$) является движущей силой образования самоорганизующихся (In,Ga)As КТ. До последнего времени для формирования подобных нанобъектов на основе (Cd,Zn)Se использовались преимущественно два технологических подхода: 1) метод роста по Странскому–Крастанову (СК) с образованием относительно больших 3D-островков при превышении CdSe-слоем критической толщины (~ 3 монослоя (МС)) [8,9,10] и 2) метод осаждения незавершенных монослоев CdSe на поверхности ZnSe [11]. Образование CdSe-нанобъектов в ZnSe-матрице по методу СК обычно затруднено из-за преобладания механизма релаксации напряжений посредством образования дефектов, что сопровождается резким падением интенсивности фотолуминесценции (ФЛ). Второй подход основыва-

[†] E-mail: ivan@beam.ioffe.rssi.ru

ется на выращивании ультратонких CdSe-КЯ, которые в первом приближении можно рассматривать как слои твердого раствора ZnCdSe, образуемого на интерфейсе CdSe/ZnSe [12]. Недавние оптические исследования продемонстрировали более сложную внутреннюю структуру таких слоев, включающих плоские CdSe-островки с однородной толщиной (~ 1 МС) [11,13,14]. Образование наноразмерных CdSe-островков также было подтверждено исследованием CdSe/ZnSe СР методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в геометрии поперечного сечения [15]. Следует также отметить, что предпринимавшиеся ранее попытки использования CdSe/ZnSe СР в активной области лазерных структур не привели к существенному улучшению лазерных характеристик [16–18].

В данной работе мы представляем результаты исследований по созданию сине-зеленых лазеров, работающих при комнатной температуре, на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ в системах (Zn,Mg)(S,Se) и (Be,Mg,Zn)Se. Предложена и реализована новая конструкция лазерных структур, включающая комбинацию волновода в виде переменного напряженных короткопериодных СР (типа ZnSSe/ZnCdSe или BeZnSe/ZnCdSe) и активной области на основе дробно-монослойной (ДМС) вставки CdSe (толщиной 2–3 МС), помещенной в 10 нм-ZnSe КЯ. Исследованы одиночные ДМС структуры CdSe/ZnSe, при этом особое внимание уделено области докритических номинальных толщин (w) CdSe ($w = 1–3$ МС). Методом ПЭМ с поверхности наблюдалось образование островков в ДМС структурах, выращенных методами стандартной молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) и эпитаксии с повышенной поверхностной миграцией атомов (ЭПМ). Показана возможность применения одиночных ДМС структур CdSe/ZnSe в качестве активной области зеленых лазеров на основе ZnSe, в том числе и содержащих халькогениды Ве.

2. Эксперимент

Структуры (Zn,Mg)(S,Se)-лазеров для оптической накачки и (Be,Mg,Zn)Se-лазерных диодов с активной областью на основе ДМС наноструктуры CdSe/ZnSe, окруженной СР-волноводом, были выращены методом МПЭ псевдоморфно на подложках GaAs(001) при температурах роста 270–280°C. Параметры МПЭ роста и методы контроля состава S- и Ве-содержащих соединений публиковались ранее [19,20]. Структуры лазеров для оптической накачки содержали нижний и верхний ограничивающие слои $Zn_{0.9}Mg_{0.1}S_{0.15}Se_{0.85}$ толщиной 0.5 и 0.1 мкм соответственно, симметричный волновод в виде 3 нм-ZnS_{0.14}Se_{0.86}/5 нм-ZnSe СР суммарной толщиной 0.2 мкм и ДМС активную область CdSe/ZnSe с толщиной CdSe $w = 2.8$ МС в центре 10 нм-ZnSe-КЯ. Активная область BeMgZnSe/ZnCdSe-лазерного диода состояла из (1 нм-Be_{0.05}Zn_{0.95}Se/1.5 нм-ZnSe)₈₂ СР волновода с 10 нм-ZnSe-КЯ в его центре, содержа-

щей 2.6 МС CdSe. Структуры лазерных диодов также включали широкозонные ограничивающие слои n - и p -Be_{0.05}Mg_{0.06}Zn_{0.91}Se толщиной 1 мкм, легированные иодом и азотом соответственно, а также ZnSe/BeTe модулированно легированную короткопериодную СР с переменным шагом и верхние сильно p -легированные слои 10 нм-BeTe:N/30 нм-ZnTe:N. Характеристики волноводов на основе переменного напряженных короткопериодных СР были исследованы ранее [2–4].

Особенности выращивания активной области ДМС CdSe методами МПЭ и ЭПМ описаны в [11]. Для структурной и оптической характеристики была выращена серия одиночных ДМС структур CdSe/ZnSe с $w = 0.25–3.2$ МС при тех же МПЭ условиях, что и активные области лазерных структур. Эти структуры содержали буферный (50 нм) и верхний (10 нм) слои ZnSe. Кроме того, для сравнения были выращены структуры лазеров с обычными КЯ в центре СР волновода как для оптической (7 нм-Zn_{0.75}Cd_{0.25}Se КЯ), так и для инжекционной (4 нм-Zn_{0.63}Cd_{0.37}Se КЯ) накачки.

Изображения методом ПЭМ с поверхности получены с помощью электронного микроскопа Philips EM420. Спектры ФЛ структур измерялись при температуре 5 К с использованием линии 351 нм непрерывного Ar⁺-лазера. Измерения спектров возбуждения ФЛ (ВФЛ) выполнены с помощью галогеновой лампы накаливания. Лазерные характеристики при оптической накачке исследовались при возбуждении N₂-лазером с длительностью импульса 8 нс. Структуры инжекционных лазерных диодов с полосковыми контактами были получены методом стандартной фотолитографии и измерены по методикам, описанным в работе [20].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* показана взаимосвязь между номинальной толщиной слоя CdSe и энергетическим положением максимума в спектре ФЛ для одиночных ДМС структур CdSe/ZnSe. Увеличение w до значений, не превышающих критическую толщину, приводит к быстрому увеличению эффективности ФЛ, сопровождаемому значительным красным сдвигом пика ФЛ. Интенсивность ФЛ при одинаковой накачке увеличивается более чем в 350 раз при десятикратном увеличении количества осажденного CdSe. При превышении критической толщины наблюдается резкое, более чем в 30 раз, падение интенсивности ФЛ.

Результаты оптических измерений находятся в хорошем согласии с данными ПЭМ с поверхности (рис. 1, *b*) для одиночной ДМС структуры с тем же значением $w = 2.8$ МС. Протяженные CdSe-обогащенные островки проявляются в ПЭМ изображении в виде светлых пятен с латеральными размерами 10–40 нм и плотностью $2 \cdot 10^{10}$ см⁻². Хотя большие (> 30 нм) островки релаксировали с образованием четко различимых одинаково ориентированных дефектов, их плотность составляет

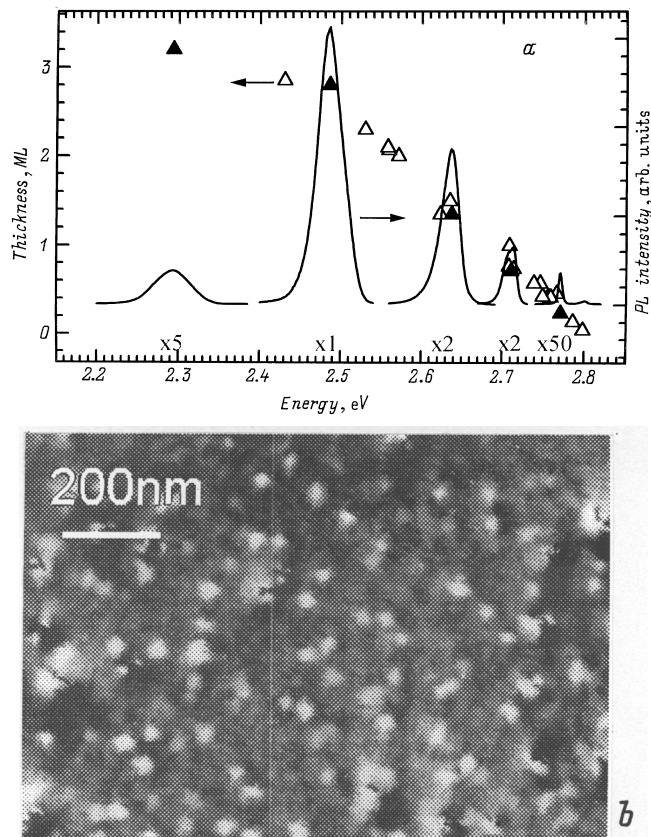


Рис. 1. Соотношение между номинальной толщиной CdSe и энергетическим положением максимума линии ФЛ. Спектры ФЛ приведены для образцов, отмеченных черными треугольниками (а). Изображение ПЭМ с поверхности для структуры с одиночной CdSe ДМС вставкой номинальной толщиной 2.8 МС (b).

лишь около $\sim 15\%$ от общей плотности островков, в то время как остальные 85% (с латеральными размерами < 30 нм), по-видимому, псевдоморфны. Отметим, что появление CdSe-островков с латеральными размерами 25–40 нм типично для толщин w , больших 0.7 МС, и доля релаксированных островков практически не зависит от w [21], что указывает на их связь с начальными неоднородностями ростовой поверхности ZnSe (дефектами, ступенями роста, примесями), вызывающими преимущественную аккумуляцию Cd. Некоторые островки на рис. 1, b демонстрируют квадратную огранку, однако сильный контраст, обусловленный деформациями, не дает возможность точно определить их форму и реальные размеры. Вследствие искажений, вводимых в изображение верхним слоем ZnSe, реальные размеры островков могут быть меньше наблюдаемых, но определенно много больше a_B . Мы полагаем, что эти островки не являются электронными квантовыми точками, а скорее представляют собой протяженные участки сверхтонких КЯ со специфическим потенциалом локализации носителей, возникающим за счет локальных флуктуаций толщины или содержания Cd.

Использование такой CdSe/ZnSe ДМС активной области в ZnMgSSe-лазерной структуре привело к существенному снижению пороговой плотности мощности накачки при 300 К до уровня менее $P_{th} = 4$ кВт/см² ($\lambda \sim 523$ нм), по сравнению с 19 кВт/см² для лазерной структуры с обычной ZnCdSe КЯ, излучающей на той же длине волны [21]. Температурная зависимость пороговой плотности мощности для обоих типов структур, а также спектры лазерного излучения структуры с CdSe-ДМС-вставкой при комнатной температуре показаны на рис. 2. Для обеих структур температурная зависимость имеет немонотонный характер с минимумом в диапазоне 80–100 К, который, как было показано в [22], обусловлен термически активированным механизмом вертикального транспорта дырок в СР-волноводе. Структура с ДМС CdSe демонстрирует 2.5-кратное увеличение порога при переходе от гелиевой (5 К) температуры к комнатной (295 К) с характеристической температурой $T_0 \sim 175$ К при 300 К, в то время как для контрольной структуры с КЯ увеличение порога составляет 4.75 раз. Кроме того, ДМС лазерная структура не показала заметной деградации в течение 24 ч при плотности накачки, в 25 раз превышающей пороговую (~ 100 кВт/см²), тогда как структура с КЯ и с той же послеростовой плотностью протяженных дефектов при тех же условиях полностью деградировала в течение часа.

На рис. 3 показаны характерные спектры электролюминесценции Ве-содержащего непрерывного лазерного диода с 2.6 МС-CdSe/ZnSe ДМС активной областью, работающего при комнатной температуре, а также ПЭМ изображение активной области в геометрии поперечного сечения. Модуляции толщины ДМС области, вероятно, связаны с флуктуациями поля деформаций, вызванными случайным образом распределенными в плоскости CdSe-островками, наблюдаемыми ранее и ПЭМ с поверхности (см. рис. 1, b). Обнаружен заметный сдвиг длины волны генерации со временем, сопровождаемый

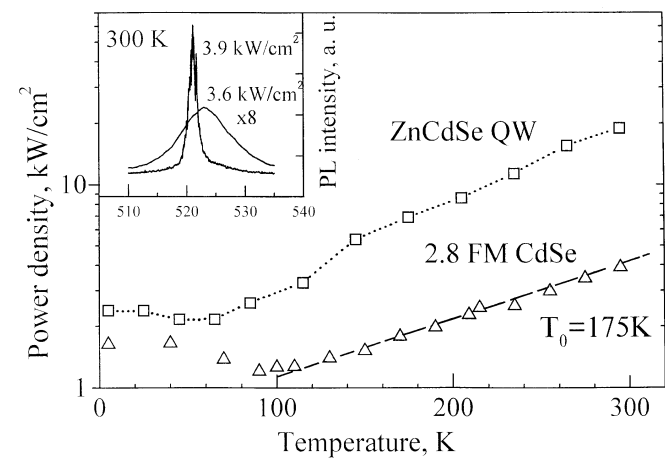


Рис. 2. Температурная зависимость пороговой плотности мощности для лазерных структур с ДМС активной областью (треугольники) и КЯ (квадраты). На вставке — спектры лазерной генерации ДМС структуры при 300 К.

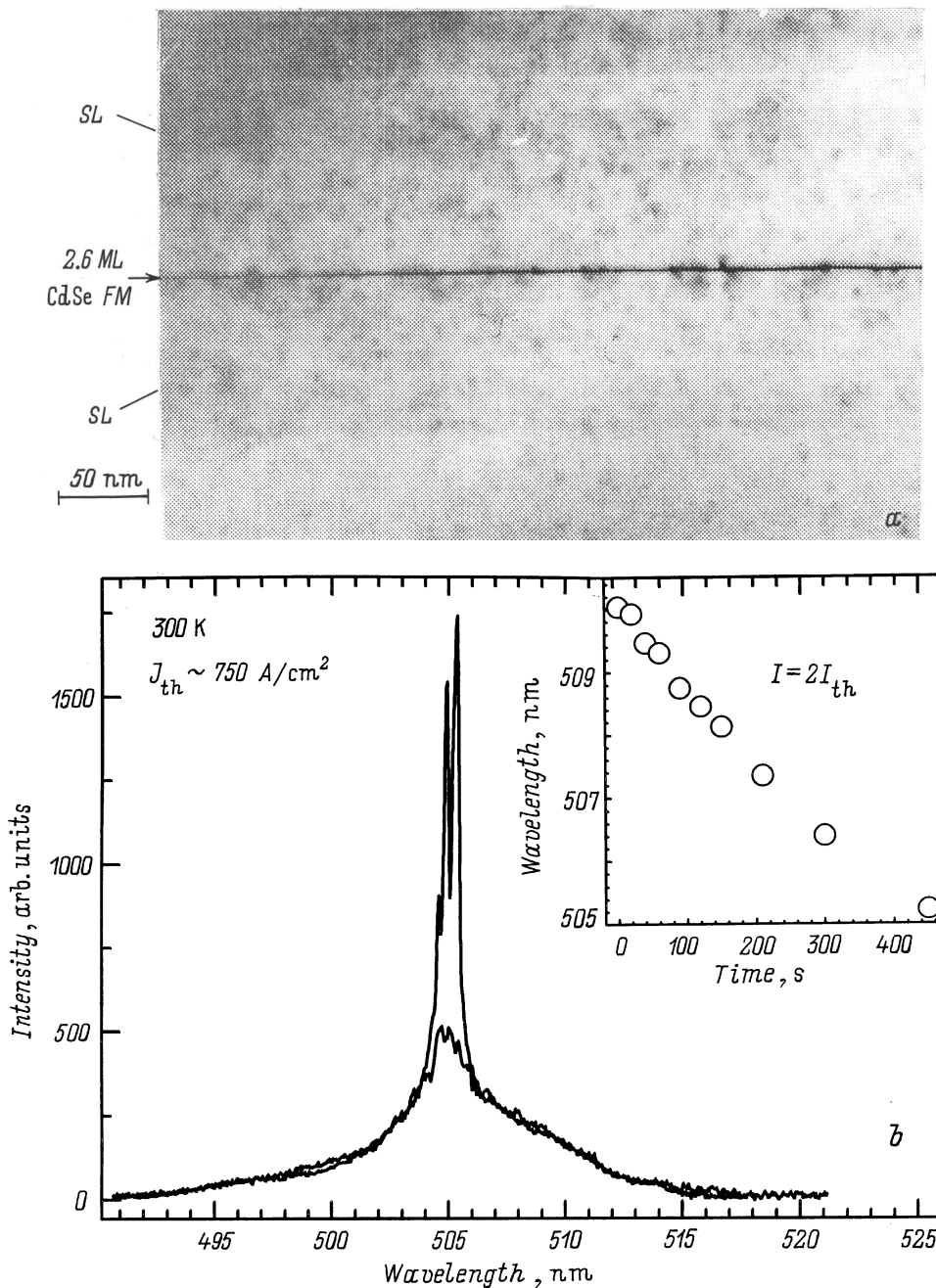


Рис. 3. Изображение лазерной структуры VcMgZnSe с ДМС активной областью полученное методом ПЭМ в геометрии поперечного сечения (а) и спектры электролюминесценции (300 К) этой структуры при непрерывном возбуждении ниже и выше порога (б). На вставке — зависимость сдвига длины волны лазерной генерации во времени при импульсном возбуждении.

примерно двукратным увеличением пороговой плотности тока. Можно предположить, что это явление, не наблюдающееся в контрольной структуре с ZnCdSe КЯ, связано с постепенной деградацией больших, близких к критическому размеру, островков с более глубоко лежащими уровнями энергии. Предварительные тесты по деградации также обнаружили повышенную стабильность ДМС лазерных диодов по сравнению с КЯ образцами, обладающими той же плотностью послеростовых протяженных дефектов и оптическим ограничением.

4. Заключение

В выращенных методом МПЭ дробно-монослойных структурах CdSe/ZnSe с номинальной толщиной CdSe -слоев ниже критической ($\leq 3.0 \text{ МС}$) обнаружено образование псевдоморфных CdSe -обогащенных островков с латеральными размерами 10–30 нм и плотностью $> 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, демонстрирующих высокий внутренний квантовый выход излучательной рекомбинации. Эти результаты были использованы для создания лазерных

структур для оптической и инжекционной накачки. Мы предполагаем, что полученные рекордно низкие значения пороговой плотности мощности оптически накачиваемых лазеров и их повышенная деградационная стойкость связаны с эффективной локализацией носителей в этих наноструктурах, что препятствует их диффузии к более крупным релаксированным островкам и другим дефектным областям, где они могут рекомбинировать безызлучательно и вызвать ускоренное размножение дефектов в активной области. Получены также BeMgZnSe непрерывные при 300 К инжекционные лазеры с ДМС активной областью CdSe/ZnSe и CP волноводом.

Авторы благодарны А.А. Ситниковой, Р.М. Золотаревой и С.М. Конникову за проведение ПЭМ исследований.

Данная работа была поддержана грантами РФФИ, программой Министерства науки РФ "Физики твердотельных наноструктур", а также фондом Фольксваген и грантом INTAS.

Список литературы

- [1] E. Kato, H. Noguchi, M. Nagai, H. Okuyama, S. Kijima, A. Ishibashi. *Electron. Lett.*, **34**, 282 (1998).
- [2] 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).
- [3] S. Ivanov, A. Toropov, S. Sorokin, T. Shubina, A. Lebedev, P. Ko'pev, Zh. Alferov, H.-J. Lugauer, G. Reuscher, M. Keim, F. Fischer, A. Waag, G. Landwehr. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2104 (1998).
- [4] 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. Решер, М. Кайм, Ф. Фишер, А. Ваг, Г. Ландвер. *ФТП*, **32**, 1272 (1998).
- [5] J.M. Gerald, O. Sermage. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3123 (1996).
- [6] K. Nakano. *Proc. 2nd Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes* (Chiba, Japan, 1998) p. 395.
- [7] A. Waag, Th. Litz, F. Fischer, H.-J. Lugauer, T. Baron, K. Schüll, U. Zehnder, T. Gerhart, U. Lunz, M. Keim, G. Reuscher, G. Landwehr. *J. Cryst. Growth*, **184/185**, 1 (1998).
- [8] S.H. Xin, P.D. Wang, A. Yin, C. Kim, M. Dobrovollska, J.L. Merz, J.K. Furdyna. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3884 (1996).
- [9] H.-C. Ko, D.-C. Park, Y. Kawakami, S. Fujita. *S. Fujita. Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3278 (1997).
- [10] K. Leonardi, H. Heinke, K. Ohkawa, D. Hommel, H. Selke, F. Gindele, U. Woggon. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1510 (1997).
- [11] S.V. Ivanov, A.A. Toropov, T.V. Shubina, S.V. Sorokin, A.V. Lebedev, P.S. Kop'ev, G.R. Pozina, J.P. Bergman, B. Monemar. *J. Appl. Phys.*, **83**, 3168 (1998).
- [12] Z. Zhu, H. Yoshihara, K. Takebayashi, T. Yao. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1678 (1993).
- [13] A.A. Toropov, S.V. Ivanov, T.V. Shubina, A.V. Lebedev, S.V. Sorokin, P.S. Kop'ev, G.R. Pozina, J.P. Bergman, B. Monemar. *J. Cryst. Growth*, **184/185**, 293 (1998).

- [14] F. Gindele, C. Varkle, U. Woggon, W. Langbein, J.M. Hvam, K. Leonarke, K. Ohkawa, D. Hommel. *J. Cryst. Growth*, **184/185**, 306 (1998).
- [15] M. Strassburg, V. Kutzer, U.W. Pohl, A. Hoffmann, I. Broser, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, A. Rosenauer, U. Fischer, D. Gerthsen, I.L. Krestnikov, M.V. Maximov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 942 (1998).
- [16] M.A. Haase, P.F. Baude, M.S. Hagedorn, J. Qiu, J.M. DePuydt, H. Cheng, S. Guba, G.E. Höfler, B.J. Wu. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2315 (1993).
- [17] K.P. O'Donnell, D.M. Bagnall, O.J. Wright, B. Cockayne. *Phys. St. Sol. B*, **187**, 451 (1995).
- [18] N.N. Ledentsov, I.L. Krestnikov, M.V. Maximov, S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, D. Bimberg, C.M. Sotomayor Torres. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1343 (1996).
- [19] S.V. Ivanov, S.V., Sorokin, P.S. Kop'ev, J.R. Kim, N.D. Jung, H.S. Park. *J. Cryst. Growth*, **159**, 16 (1996).
- [20] 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**, 280 (1997).
- [21] A. Toropov, S. Ivanov, T. Shubina, S. Sorokin, A. Lebedev, A. Sitnikova, P. Kop'ev, M. Willander, G. Pozina, J. Bergman, B. Monemar. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, Pt 1, No. 113 (1999) (in print)
- [22] A. Lebedev, S. Sorokin, A. Toropov, T. Shubina, N. Il'inskaya, O. Nekrutkina, S. Ivanov, G. Pozina, P. Bergman, B. Monemar. *Acta Phys. Polon. A*, **94**, 421 (1998).

Редактор В.В. Чалдышев

Blue–green ZnSe-based lasers with active region of new type

S.V. Ivanov, A.A. Toropov, S.V. Sorokin, T.V. Shubina, I.V. Sedova, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, A. Waag*, H.-J. Lugauer*, G. Reuscher*, M. Keim*, F. Fischer*, G. Landwehr*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

* Physikalisches Institut der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

Abstract We report on the molecular beam epitaxy grown ZnSe-based lasers with a radically new type of the active region comprising a single CdSe fractional monolayer insertion into the extended ZnSe quantum well incorporated in an alternatively-strained short-period superlattice waveguide. Growth of a 2–3 monolayer (ML) thick (below the critical thickness) CdSe fractional monolayer on a ZnSe surface ($\Delta a/a \sim 7\%$) results in the formation of 15–30 nm self-organizing pseudomorphic CdSe-enriched islands of $\sim 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ density, which can serve as efficient carrier localization sites, causing an effective spatial separation of radiative-recombination and defect-containing regions and, hence, a dramatic enhancement of quantum efficiency. The room temperature (Zn,Mg)(S,Se)-based optically pumped lasers with extremely low threshold (less than 4 kW/cm^2) as well as (Be,Mg,Zn)Se-based injection *cw* laser diodes, using the (2.5–2.8) ML CdSe fractional monolayer active region, demonstrate enhanced degradation stability.