

РАЗРЫВЫ ЗОН В ПЕРИОДИЧЕСКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ZnSSe/ZnMgSSe

© 2004 В.И. Козловский, П.И. Кузнецов*, Г.Г. Якущева*, В.Г. Литвинов**

Физический институт им. П.Н. Лебедева, РАН, Москва

*Институт радиотехники и электроники, РАН, Фрязино

**Рязанская государственная радиотехническая академия

Поступила в редакцию 10.10.07

Методами низкотемпературной катодоллюминесценции (КЛ) и токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней (ТРСГУ) исследованы низкоразмерные структуры с квантовыми ямами (КЯ) ZnSSe/ZnMgSSe, выращенные парофазной эпитаксией из металлоорганических соединений на подложках GaAs. В спектрах ТРСГУ обнаружен дублетный пик, обусловленный эмиссией электронов из КЯ, энергия активации которого коррелирует с положением дублетной линии излучения барьерного слоя ZnMgSSe в спектре КЛ. Наблюдаемый дублет связывается с распадом твердого раствора ZnMgSSe на две компоненты с различным составом и шириной запрещенной зоны. Обнаружен также барьер для захвата электрона квантовой ямой. Сделана оценка разрыва зоны проводимости исследованных структур.

ВВЕДЕНИЕ

Периодические гетероструктуры ZnSSe/ZnMgSSe могут использоваться в качестве активной среды лазеров с продольной накачкой сканирующим электронным пучком, излучающих в синей области спектра [1,2]. Эти лазеры перспективны для дисплейных применений [3]. В настоящее время созданы лазеры, излучающие в сине-зеленом диапазоне длин волн (484–493 нм), на основе кванторазмерных структур ZnCdSe/ZnSe, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии [4-6]. Несмотря на это, для достижения чисто синего излучения (455–465 нм) необходимо использовать материалы с большей шириной запрещенной зоны, чем у ZnCdSe. Синее излучение при комнатной температуре было получено на основе сверхрешетки ZnSe/ZnS_{0.19}Se_{0.81} в лазере с поперечной накачкой электронным пучком [7]. В этой структуре достигалось хорошее электронное ограничение носителей в слоях ZnSe из-за достаточно высоких барьеров, образуемых широкозонными слоями ZnS_{0.19}Se_{0.81}. Однако на таких структурах не удалось снизить порог генерации по сравнению с лазерами с монокристаллическим активным слоем ZnSe, поскольку для получения изоморфной малодофектной структуры при росте на подложках GaAs толщину барьерного

слоя ZnS_{0.19}Se_{0.81} пришлось делать равной толщине слоя квантовой ямы (КЯ). При таком соотношении толщин слоев низкий порог генерации получить практически не возможно. Существенное снижение порога генерации можно ожидать лишь тогда, когда толщины барьерных слоев значительно превышают толщины КЯ [1]. Но в этом случае для обеспечения изоморфности структуры на GaAs в качестве барьерных слоев можно использовать только слой ZnS_{0.07}Se_{0.93}, которые уже не обеспечивают достаточного электронного ограничения носителей в КЯ из ZnSe при комнатной температуре. В качестве более широкозонного материала для формирования обкладок волновода в инжекционных лазерах на основе ZnSe было предложено использовать соединение ZnMgSSe [8]. Обычно этот материал не используется в качестве барьерных слоев из-за недостаточно высокого транспорта носителей через такие слои [9]. При высоких концентрациях S и Mg (более 20%) наблюдается бимодальный распад твердого раствора [10]. По этой причине обычно используется твердый раствор ZnMgSSe, изопериодичный с кристаллической решеткой GaAs и имеющий ширину запрещенной зоны E_g меньше 2.85 эВ при комнатной температуре. Однако для получения достаточно хорошего электронного ограничения в КЯ из ZnSe или ZnSSe с действительно синим излучением

ем необходимо использовать ZnMgSSe с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 3$ эВ. Такие составы еще мало изучены. В данной работе мы исследуем подобные структуры ZnSSe/ZnMgSSe методами КЛ и ТРСГУ [11]. Основной целью работы являлось исследование зонной диаграммы, в частности, оценка величин разрывов краев разрешенных зон на границе раздела КЯ – барьерный слой.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Были исследованы три периодические структуры ZnSSe/ZnMgSSe, выращенные методом парофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложках полуизолирующего GaAs, разориентированных на 3° от плоскости (001) к (110). Они представляли собой набор КЯ из слоев ZnSSe, погруженных в широкозонную матрицу ZnMgSSe. Ширины КЯ достаточно велики, чтобы не учитывать квантоворазмерный эффект в наших оценках. Состав слоев ZnMgSSe был различным в разных структурах. При этом все слои, включая слои ZnSSe, были почти согласованы с подложкой GaAs по периоду кристаллической решетки. Таблица 1 дает более детальное представление об исследованных структурах.

Рост осуществлялся в горизонтальном кварцевом реакторе с окошком для *in situ* контроля толщины растущего слоя методом фотоотражения. Рост происходил при температуре подложки 450 °С в потоке водорода при атмосферном давлении. В качестве источников компонент для роста структур использовались диэтилцинк (Et_2Zn), биэтилциклопентадиэтилмагний ($(EtCp)_2Mg$), диэтилсульфид (Et_2S) и диметилселенид (Me_2Se).

КЛ спектры исследовались при $T \leq 14$ К, энергии электронов 10 кэВ, токе 1 мкА и диаметре электронного пучка 1 мм.

Для ТРСГУ измерений были изготовлены диодные структуры Шоттки. Сначала на покровном слое ZnMgSSe через маску с площадью отверстий 0,5 мм² были сформированы контакты Шоттки напылением Ni методом термического испарения в вакууме. Омические контакты затем изготавливались с помощью искрового разряда на частицу In с линейными размерами около 2 мм, расположенную также на покровном слое ZnMgSSe. В результате были получены диодные структуры Шоттки с большим сопротивлением базы (10 – 100 кОм), оцененным по начальному участку прямой

Таблица 1

Исследованные структуры

№ структуры	Толщина		Ширина КЯ, нм	Число КЯ	Период структуры, нм
	буферного слоя, нм	барьерных и покровного слоев, нм			
102	194	100,4	10,2	10	110,6
103	316	107,6	12,3	11	119,9
104	205	83,4	12,8	17	96,2

Таблица 2

Параметры обнаруженных методом ТРСГУ глубоких уровней. E_a – энергия активации, σ – сечение захвата, $N_t \cdot d$ – слоевая концентрация, E_σ – высота барьера для захвата электронов в ловушку

№ образца	ГУ	E_a , эВ	σ , см ²	$N_t \cdot d$, см ⁻²	E_σ , эВ
102	E1	0,122±0,02	$3,5 \cdot 10^{-22}$	$5,19 \cdot 10^9$	11
	E1*	0,181±0,02	$1,5 \cdot 10^{-20}$	$4,26 \cdot 10^9$	28
	E2	0,692±0,05	$2,8 \cdot 10^{-18}$	$9,17 \cdot 10^{10}$	–
103	E1	0,173±0,02	$2,5 \cdot 10^{-20}$	$1,85 \cdot 10^9$	28
	E1*	0,230±0,02	$1,5 \cdot 10^{-20}$	$1,24 \cdot 10^9$	18
	E2	0,654±0,05	$6,8 \cdot 10^{-19}$	$8,35 \cdot 10^{10}$	–
104	E1	0,126±0,02	$2,6 \cdot 10^{-22}$	$9,61 \cdot 10^9$	25
	E1*	0,255±0,02	$6,2 \cdot 10^{-20}$	$4,75 \cdot 10^9$	24
	E2	0,710±0,05	$5,5 \cdot 10^{-18}$	$8,82 \cdot 10^{10}$	–

ветви вольтамперной характеристики (ВАХ). Измерение ВАХ показало на наличие электронного типа проводимости базы диодной структуры. Точковый вариант релаксационной спектроскопии был выбран из-за его меньшей чувствительности к величине сопротивления базы [11].

Процессы эмиссии с глубокого уровня (ГУ) с энергией, меньшей 0,3 эВ, исследовались в диапазоне времен релаксации $\tau = 91 - 273$ мкс, а с энергией больше 0,3 эВ – в диапазоне 273 – 2730 мкс. Амплитуда импульса заполнения длительностью 1 мс составляла 0 В, а амплитуда импульса напряжения опустошения сохранялась постоянной и равнялась – 2 В. Таким образом, ТРСГУ-спектрометр находился в режиме регистрации сигналов, обусловленных процессами эмиссии электронов с ГУ в зону проводимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ТРСГУ спектры трех структур представлены на рис. 1. Можно выделить два основных пика: высокотемпературный E2 и низкотемпературный дублетный пик E1-E1*. В таблице 2 представлены параметры обнаруженных ГУ.

ГУ E2 с энергией активации $0,654 \pm 0,710 \pm 0,05$ эВ обнаружен во всех трех образцах. При фиксированном значении постоянной времени релаксации спектрометра температурное положение пика

ГУ E2 на ТРСГУ-спектре было практически одинаковым для разных образцов. Предполагается, что ГУ E2 образован структурным дефектом донорного типа. В ZnSe и ZnS близкое значение энергии активации имеют комплексы с участием вакансий элемента VI- группы [12].

Во всех трех образцах обнаружены также два близких ГУ E1 и E1* со значительно меньшей энергией активации, чем у ГУ E2. Похожий дублет наблюдается и в спектре КЛ. Спектры КЛ образцов представлены на рис. 2. Они состоят из линии излучения КЯ и двух близко расположенных линий излучения барьерных слоев. Причем наблюдается некоторая корреляция между энергетическим положением линий излучения КЯ относительно барьерных линий (ΔE_{CL1} и ΔE_{CL2}) с соответствующими энергиями активации ГУ E1 и E1*. Параметры разрывов зоны проводимости Q_C определяются из следующих соотношений:

$$\begin{aligned} Q_{C1} &= E1/\Delta E_{CL1}, \\ Q_{C2} &= E1*/\Delta E_{CL2}. \end{aligned} \quad (1)$$

Наблюдаемая корреляция позволяет предположить, что ГУ E1 и E1* связаны с эмиссией электронов с основного энергетического уровня КЯ в зону проводимости барьерного слоя. Барьерный слой не является однородным по объему структуры, а распадается на две фазы, имеющие разные ширины запрещенной зоны. Предварительные

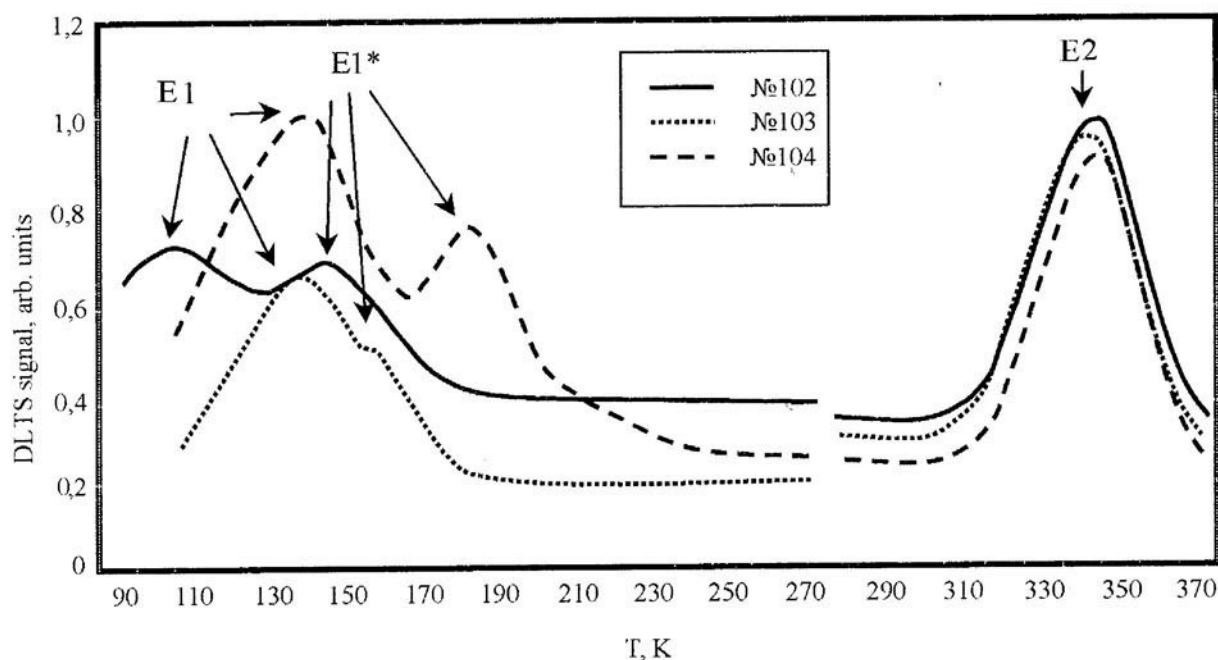


Рис. 1. ТРСГУ спектры структур ZnMgSSe/ZnSSe. Левая часть спектра соответствует $\tau = 91$ мкс для образцов №№102 и 104 и 182 мкс для №103. Правая часть спектра соответствует $\tau = 910$ мкс.

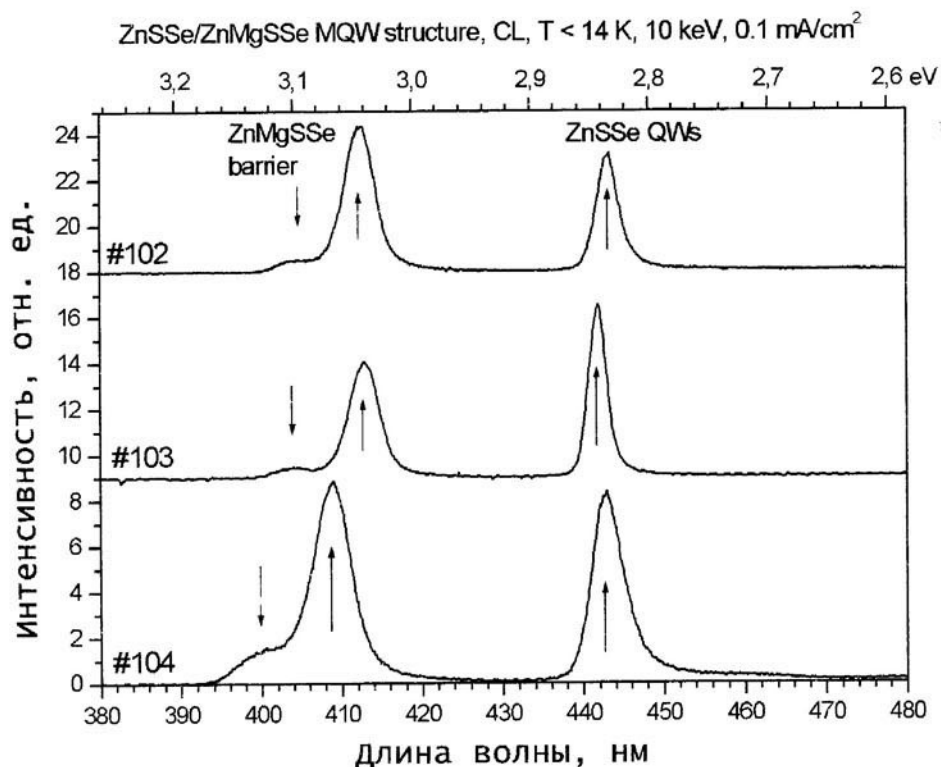


Рис. 2. Спектры низкотемпературной катодоллюминесценции трех исследованных структур ZnSSe/ZnMgSSe.

Таблица 3

Параметры ΔE_{CL1} и ΔE_{CL2} , характеризующие положение линий излучения в спектре КЛ, энергии активации ГУ $E1$ и $E1^*$ и рассчитанные значения параметра разрыва зоны проводимости Q_{C1} и Q_{C2}

№ образца	ΔE_{CL1} , мэВ	$E1^*$, мэВ	Q_{C1}	ΔE_{CL2} , мэВ	$E1$, мэВ	Q_{C2}
102	270	181±20	0,670±0,074	211	122±20	0,579±0,095
103	264	230±20	0,872±0,076	197	173±20	0,878±0,102
104	301	255±20	0,847±0,066	233	126±20	0,541±0,086

исследования методом рентгеновской дифракции показывают, что фазы представляют собой ламели, ориентированные по плоскости (111). Тогда ГУ $E1^*$ соответствует той части структуры, в которой КЯ граничат с барьерными слоями из более широкой фазы ZnMgSSe, представленной в спектре КЛ коротковолновой барьерной линией, а ГУ $E1$ – из более узкой фазы с длинноволновой барьерной линией. Соответствующие данные и рассчитанные по ним параметры разрывов зоны проводимости представлены в таблице 3.

Для выяснения особенностей потенциального рельефа вблизи ловушек $E1$ и $E1^*$, а следовательно, вблизи границы раздела гетероперехода ZnMgSSe/ZnSSe, мы варьировали наряду с посто-

янной времени релаксации длительность импульса заполнения. Обнаруженная зависимость указывает на существование невысокого потенциального барьера для захвата электронов в КЯ со стороны барьерного слоя ZnMgSSe. Кинетика захвата может быть представлена как [13]:

$$S(t_p) = S_\infty [1 - \exp(-c_n t_p)], \quad (2)$$

где $S(t_p)$ – высота ТРС ГУ-пика, S_∞ – высота пика, соответствующая заполнению электронами всех состояний в КЯ, t_p – длительность импульса заполнения, $c_n = \sigma v n$ – скорость захвата, σ – сечение захвата, v – средняя тепловая скорость электронов, n – концентрация свободных электронов. Обычно предполагается, что n практически не зависит от температуры.

Мы исследовали зависимость $\ln[1 - S(t_p)/S_\infty]$ от t_p

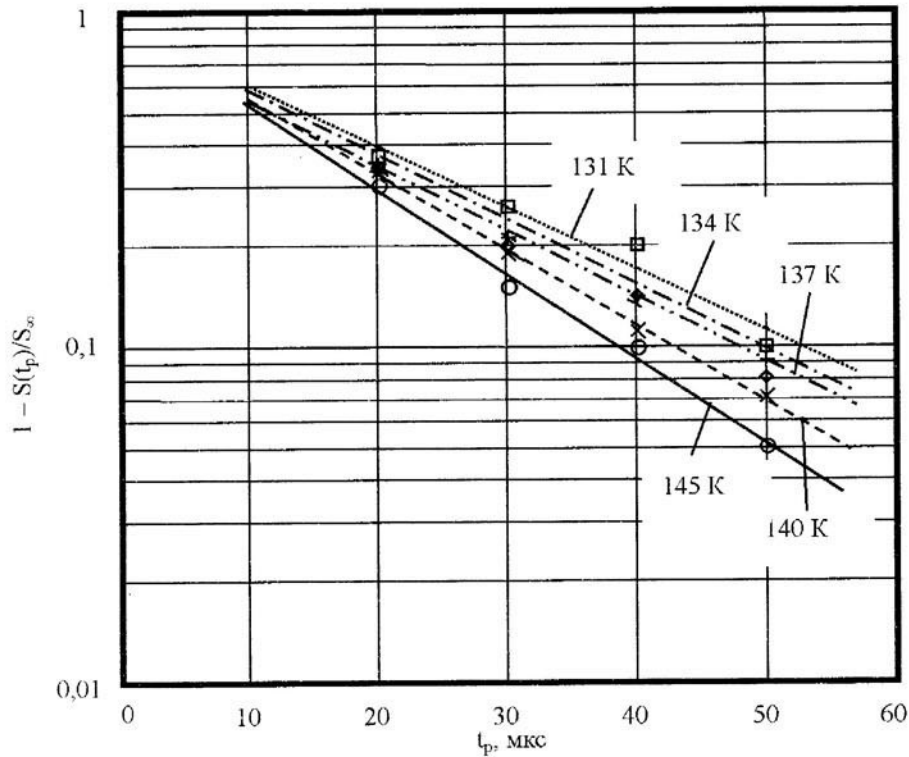


Рис. 3. Зависимость нормализованной амплитуды РСГУ-пиков ГУ E1 в образце № 104 от длительности импульса заполнения.

при различных температурах максимума РСГУ-пика, т.е. при различных постоянных времени релаксации. На рис. 3 в качестве примера показаны соответствующие зависимости для ГУ E1 в образце №104.

Очевидно, что указанная зависимость в идеальном случае должна быть линейной. Экспериментальные точки аппроксимировались прямой линией по методу наименьших квадратов. По углу наклона полученных прямых при известной концентрации свободных электронов можно вычислить σ [13]. Исследуемые структуры состояли из высокоомных полупроводниковых слоев, контакты формировались на покровном слое ZnMgSSe, поэтому возникли сложности с корректным определением концентрации свободных носителей заряда. Несмотря на отсутствие данных о n , из зависимостей $\ln[1 - S(t_p)/S_\infty]$ от t_p были определены произведения σn при различных температурах (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что $n\sigma(T)$ можно аппроксимировать следующим выражением [13]:
 $n\sigma(t_p) = n\sigma_\infty \exp(-E_\sigma/k_B T)$, (3)
 где σ_∞ – постоянная, независимая от температуры, E_σ – высота барьера для захвата электронов, k_B – постоянная Больцмана. Результатом такой аппроксимации стало $n\sigma_\infty = 0,17 \text{ см}^{-1}$, $E_\sigma = 25 \pm 20 \text{ мэВ}$.

Для остальных структур изучение кинетики захвата электронов на ГУ E1 и E1* дало близкие значения высоты барьера для захвата, которые находились в пределах 11 – 28 мэВ (таблица 2). Для ГУ E1 в образце №102 и ГУ E1* в образце № 103 (см. таблицу 2) погрешность превышает по абсолютной величине само значение высоты барьера, поэтому в этих случаях нельзя утверждать о наличии потенциального барьера.

Наличие барьера для захвата может быть обусловлено наличием механических напряжений из-за несогласования постоянных решеток и температурных коэффициентов линейного расширения материалов КЯ и барьеров, а также наличием пограничного диполя, образованного заряженными дефектами [14].

Параметр Q_C с учетом барьера можно определить из соотношений:

$$\begin{aligned} Q_{C1\sigma} &= (E1^* - E_\sigma)/\Delta E_{CL1}, \\ Q_{C2\sigma} &= (E1 - E_\sigma)/\Delta E_{CL2}, \end{aligned} \quad (4)$$

Относительное различие между значениями параметров Q_C определяемыми с учетом и без учета барьера для захвата оценим из соотношения:

$$\Delta Q_C/Q_{C\sigma} = (Q_C - Q_{C\sigma})/Q_{C\sigma} \cdot 100\%. \quad (5)$$

В таблице 4 представлены результаты вычислений выражений (4) и (5).

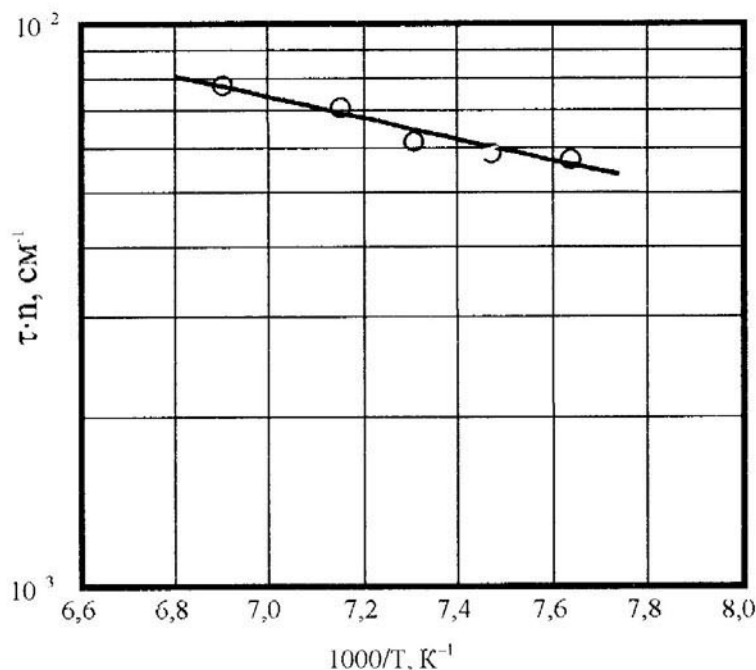


Рис. 4. Температурная зависимость сечения захвата для ГУ E1 в образце № 104.

Таблица 4

Параметры разрывов зоны проводимости с учетом и без учета наличия потенциального барьера для захвата электронов в КЯ

№ образца	Q_{C1}	$Q_{C1\sigma}$	$\Delta Q_{C1}/Q_{C1\sigma}, \%$	Q_{C2}	$Q_{C2\sigma}$	$\Delta Q_{C2}/Q_{C2\sigma}, \%$
102	0,670±0,074	0,567±0,074	18,2	0,579±0,095	0,526±0,095	10,1
103	0,872±0,076	0,803±0,076	8,6	0,878±0,102	0,736±0,102	19,3
104	0,847±0,066	0,767±0,066	10,4	0,541±0,086	0,433±0,086	24,9

Во всех случаях учет барьера для захвата электронов приводит к незначительному занижению параметра Q_c . Таким образом, для корректного определения величины разрыва зоны проводимости методами КЛ и ТРСГУ необходимо проводить дополнительные исследования, связанные с получением информации о кинетике захвата носителей заряда в КЯ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе данных, полученных при исследовании низкотемпературной КЛ и ТРСГУ, проведена оценка параметров разрыва зоны проводимости структур ZnSSe/ZnMgSSe, изопериодичных к кристаллической решетке GaAs с шириной запрещенной зоны барьера примерно 3 эВ при комнатной температуре. Обнаружено, что твердый раствор ZnMgSSe в исследованных структурах распадается на две компоненты с различной шириной запрещенной зоны. Этот распад проявляется появлением двух пиков как

в спектре КЛ, так и в спектре ТРСГУ. Обнаружен также барьер для захвата электронов в КЯ, учет которого необходим для корректного определения параметра разрыва зоны проводимости. В различных структурах и для различных компонент твердого раствора ZnMgSSe параметр разрыва зоны проводимости находится в диапазоне 0.43-0.88.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 04-02-16877.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basov N.G., Dianov E.M., Kozlovsky V.I. et al. // Laser Physics. 1996. V. 6. P. 608-611.
2. Bondarev V.Yu., Kozlovsky V.I., Malyshev I.V. et al. // Electron-beam pumped blue (462 nm) VCSEL on MOVPE-grown ZnSSe/ZnMgSSe MQW structure, 4th Int. Conf. on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures, June 29 – July 3, 2004, St. Petersburg, Russia; to be published in phys. stat. sol. (c). 2004.

3. *Tiberi M.D., Sherman G., Kozlovsky V.I.* SMPTE 143 Technical Conference and Exhibition, November 4-7. 2001. New York City. P. 1-5.
4. *Басов Н.Г., Дианов Е.М., Козловский В.И. et al.* // Квантовая электроника. 1995. Т. 22. N. 8. С. 756-758.
5. *Kozlovsky V.I., Shcherbakov E.A., Dianov E.M. et al.* // J. Crystal Growth. 1996. V. 159. P. 609-612.
6. *Kozlovsky V.I., Trubenko P.A., Skasyrsky Y.K.* // Laser Physics. 1998. V. 8. P. 1068-1073.
7. *Cammack D.A., Dalby R.J., Cornelissen H.J., Kurgin J.* // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 3071-3074.
8. *Itoch S., Nakano K., Ishibashi A.* // J. Crystal Growth. 2000. V. 214/215. P. 1029-1034.
9. *Grillo D.C., Han J., Ringle M. et al.* // Ellectronics Letters. 1994. V. 30. P. 2131-2133.
10. *Sorokin V.S., Sorokin S.V., Kaygorodov V.A., Ivanov S.V.* // J. Crystal Growth. 2000. V. 214/215. P. 130-134.
11. *Берман Л.С., Лебедев А.А.* Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л.: Наука, 1981. 176 с.
12. *Besomi P., Wessels B.W.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 3076-3084.
13. *Wang H. L., Yang F.H., Feng S.L. et al.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 5530-5536.
14. *Sobolev M.M., Kovsh A.R., Ustinov V.M. et al.* // Semiconductors. 1997. V.31. P. 1249-1255.