Распределенные брэгговские зеркала на основе ZnMgSe/ZnCdSe, полученные методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках ZnSe

© В.И. Козловский[¶], П.А. Трубенко^{*}, Ю.В. Коростелин, В.В. Роддатис[†]

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,

117924 Москва, Россия

* Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики Российской академии наук,

117756 Москва, Россия

[†] Институт кристаллографии Российской академии наук,

117333 Москва, Россия

(Получена 3 апреля 2000 г. Принята к печати 6 апреля 2000 г.)

На подложке ZnSe методом молекулярно-пучковой эпитаксии выращены распределенные брэгговские зеркала из 10.5 и 20 пар чередующихся четвертьволновых слоев ZnMgSe и ZnCdSe с максимумом отражения соответственно на длинах волн 530 и 560 нм, находящимся в области прозрачности подложки. Полученные структуры исследованы методами низкотемпературной катодолюминесценции, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии. Максимум коэффициента отражения составил 78% для 20-и 66% для 10.5-парного зеркала. Полученный результат объясняется на основании модели, учитывающей шероховатость межслоевых границ.

1. Введение

Распределенные брэгговские зеркала (РБЗ) являются ключевым элементом поверхностно-излучающих полупроводниковых лазеров и светодиодов с "вертикальным" микрорезонатором [1]. В инжекционных лазерах в качестве усиливающей среды обычно используется малое число квантовых ям. Общая эффективная длина усиления за один проход в таком резонаторе составляет сотые доли микрона. В этом случае даже при материальном коэффициенте усиления в 10⁴ см⁻¹ потери в зеркалах резонатора на пропускание и рассеяние излучения не должны превышать величины порядка 1%. Такие параметры достигаются на РБЗ, выполненных из окислов типа SiO₂/TiO₂, отличающихся большим (~ 1.0) различием показателей преломления чередующихся слоев. Однако при инжекционной накачке хотя бы одно зеркало должно быть проводящим. Кроме того, использование диэлектрических зеркал требует удаления подложки, на которой выращивается структура, что приводит к значительному усложнению технологии изготовления.

Для лазеров из соединений $A^{III}B^V$, излучающих в инфракрасной области спектра, эта проблема в значительной мере решена благодаря прозрачности в этой области широко используемых подложек CaAs, InP, GaP и уникальным свойствам пары GaAs и AlAs. При высоком различии в показателях преломления ($\Delta n \approx 0.7$) эта пара имеет малое рассогласование по периоду кристаллической решетки $\Delta a \approx 0.0016$. Это позволяет использовать достаточно большое число пар без существенного ухудшения морфологии межслоевых границ и поверхности. Высокое качество поверхности важно не только для уменьшения потерь в резонаторе на рас-

сеяние излучения, но и для дальнейшего выращивания эффективной активной среды на РБЗ.

Значительно меньший прогресс достигнут в этой области для соединений А^{II}В^{VI}. В работе [2] сообщается о создании методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений РБЗ на подложке GaAs с коэффициентом отражения R = 0.945 ($\lambda = 465$ нм) при использовании 10 пар ZnSe/ZnS, а в работе [3] зеркал с R = 0.93 ($\lambda = 510$ нм) при использовании всего 5 пар слоев ZnSe и ZnMgS. Однако из-за большого рассогласования параметров решетки данных слоев структурное качество РБЗ невысокое, что делает практически невозможным создание монолитной с зеркалом активной квантово-размерной структуры. На основе согласованных пар ZnMgSe/ZnCdSe в работе [4] методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложке GaAs получено РБЗ с R = 0.98 на $\lambda = 616$ нм. Такой же высокий коэффициент отражения достигнут на $\lambda = 595$ нм при использовании согласованных с подложкой InP 30 пар чередующихся слоев Mg_{0.1}(Zn_{0.48}Cd_{0.52})_{0.9}Se и Mg_{0.6}(Zn_{0.48}Cd_{0.52})_{0.4}Se [5]. Немаловажным препятствием для достижения высокого отражения являются также ростовые проблемы. Так, в работе [4] на системе ZnMgSe/ZnSeTe, отличающейся относительно высоким различием в показателях преломления ($\Delta n \approx 0.35$), удалось получить значения коэффициента отражения лишь R = 0.85 ($\lambda = 750$ нм). При использовании наиболее широко применяемой в инжекционных лазерах пары ZnSSe/ZnMgSSe, согласованной с подложкой GaAs, также не удается достигнуть высокого отражения. Для повышения величины Δn необходимо увеличивать концентрации серы и магния в слоях ZnMgSSe, что приводит к ухудшению кристаллической структуры твердого раствора. Наилучший результат соответствует R = 0.9 при $\lambda = 500 \,\mathrm{Hm} \, [6].$

[¶] Fax: 7(095) 3340452

E-mail: vikoz@x4u.lebedev.ru

Однако все результаты по РБЗ из соединений $A^{II}B^{VI}$ получены к настоящему времени на непрозрачных подложках GaAs или InP, и поэтому не могут быть использованы в качестве выходного зеркала резонатора без применения сложной технологии удаления подложки. В данной работе впервые получены РБЗ из слоев ZnMgSe и ZnCdSe на подложке ZnSe в области ее прозрачности. В дальнейшем предполагается использовать такое зеркало для создания монолитного активного элемента лазерных электронно-лучевых трубок с низким порогом генерации при комнатной температуре [7]. Для таких приложений требуются умеренно высокие коэффициенты отражения ($R \approx 0.9$).

2. Эксперимент

Пластины для подложек ориентации (100) были вырезаны из монокристалла ZnSe, выращенного из паровой фазы методом свободного роста химическим транспортом в водороде [8]. Монокристалл ZnSe характеризовался плотностью ямок травления не выше $5 \cdot 10^4$ см⁻², выявленных на плоскости (100) с помощью растовра Br в метаноле. После механической шлифовки и полировки пластины травились в полирующем растворе CrO₃ в HCl для удаления нарушенного слоя. Непосредственно перед загрузкой в ростовую камеру подложки выдерживались в слабом растворе HCl для удаления окисного слоя [9]. Тонкий слой Se, образующийся в результате последней обработки, удалялся в ростовой камере нагревом подложки до температуры 350° C.

Эпитаксиальные структуры были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Температура роста составляла 300°С. В процессе роста подложка вращалась с постоянной скоростью для обеспечения бо́льшей однородности параметров эпитаксиальных структур. Скорость роста слоев различного состава определялась на калибровочных образцах с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Типичная скорость роста для пленок ZnSe составляла 0.25 мкм/ч.

Было выращено несколько многослойных структур. Здесь представлены результаты измерений двух из них. В структурах сначала был выращен буферный слой ZnSe толщиной 380 нм, а затем набор чередующихся четвертьволновых слоев ZnCdSe и ZnMgSe, заканчивающийся слоем ZnCdSe. Структура 134 первым слоем после буфера имела слой ZnMgSe. Общее количество слоев равно 40 (20 пар). У второй структуры 142 первым слоем был ZnCdSe, всего слоев — 21 (10.5 пар). Четвертьволновые слои рассчитывались на длину волны 520 нм, основываясь на данных по показателям преломления, представленным в работе [10].

Катодолюминесценция структур исследовалась при T = 14 К, энергии электронов $E_e = 10$ кэВ и плотности тока $j_e = 1$ мА/см². Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) образцов проводилась на микроскопе Philips EM-430ST при ускоряющем напряжении $E_e = 200$ кэВ. Образцы для ПЭМ утончались традиционным методом — механической полировкой с последующим ионным травлением в пучке аргона. Спектры оптического пропускания и отражения измерялись на спектрофотометре UV/VIS/NIR Spectrometer Lambda 900 (Perkin Elmer). Спектр отражения образцов измерялся со стороны многослойной структуры. Абсолютные значения коэффициента отражения определялись по коэффициенту отражения от свеженапыленного слоя Al, имеющего R = 0.89 в зеленой области спектра.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры катодолюминесценции двух структур с РБЗ. Линии излучения в структурах достаточно узкие (полуширина на полувысоте менее 25 мэВ), что позволяет с хорошей точностью определить состав слоев. Используя данные по зависимости ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора для $Zn_{1-x}Cd_xSe$ из [11] и для $Zn_{1-y}Mg_ySe$ из [12], мы получили x = 0.14 для обеих структур и y = 0.2 и 0.24 для образцов 134 и 142 соответственно. Далее, основываясь на зависимости периода решетки твердого раствора от *х* для $Zn_{1-x}Cd_xSe$, представленной в работе [13], и для $Zn_{1-\nu}Mg_{\nu}Se - B$ [12], было найдено, что рассогласование кристаллических решеток чередующихся слоев в образце 134 составляет меньше 0.04%, а в образце 142 примерно 0.24%. Критическая толщина когерентного роста при таких рассогласованиях ($h_c \approx 130 \, {\rm нм}$ для $\Delta a/a = 0.24\%$ [14]) превышает толщины слоев в исследуемых образцах, что при росте на согласованной подложке позволяет получить РБЗ с малой концентрацией структурных дефектов. Однако в исследуемых структурах рассогласование слоев относительно подложки ZnSe было значительным и составляло примерно 1% $(h_c \approx 20 \, {
m {mm}})$ в образце 134 и еще больше для слоя ZnMgSe в образце 142. Поскольку критическая толщина когерентного роста в этом случае меньше толщины одного слоя РБЗ, обе структуры должны иметь дефекты типа дислокаций несоответствия.

На рис. 2 сплошными линиями представлены спектры оптического пропускания и отражения исследуемых структур при комнатной температуре. Как видно из кривых, максимумы брэгговского отражения R = 78%на длине волны 560 нм для образца 134 и R = 66% на длине волны $\lambda = 530$ нм для образца 142 находятся в области прозрачности подложки ZnSe. Коротковолновый край спектров пропускания структур определяется поглощением в слоях ZnCdSe, имеющих меньшую ширину запрещенной зоны. Используя данные для дисперсии показателя преломления $n(\lambda)$ слоев ZnCdSe и ZnMgSe, полученые в работе [10], были сделаны оценки изменения Δn чередующихся слоев в максимуме брэгговского отражения: $\Delta n = 0.16$ и 0.21 для образцов 134 и 142 соответственно. В идеальной структуре с точно согласованными толщинами чередующихся слоев, без учета



Рис. 1. Спектры катодолюминесценции структур с 10.5 (*a*) и 20 (*b*) парами чередующихся слоев ZnCdSe и ZnMgSe при T = 14 K, $j_e = 1$ мА/см² и $E_e = 10$ кэВ.

потерь на поглощение и рассеяние, такие изменения Δn должны были обеспечить коэффициент отражения R = 87% для 20 пар слоев (см. далее рис. 5) и R = 75% для 10.5 пар слоев РБЗ. Отличие этих значений от экспериментальных не может быть объяснено неточностью определения Δn и связано со структурным качеством исследуемых структур.

На рис. 3 представлены микрофотографии поперечного сечения структур, сделанные с помощью ПЭМ. На микрофотографиях отчетливо видны буферные слои ZnSe и чередующиеся слои ZnCdSe, имеющие более темный контраст, и слои ZnMgSe с более светлым контрастом. Структуры имеют протяженные дефекты, обусловленные рассогласованием периода кристаллической решетки слоев с периодом подложки ZnSe. Видна также неровность границ раздела вдоль структуры, причем в образце 142 эта неоднородность увеличивается в области с повышенной плотностью дислокаций. Это указывает на то, что при согласовании периодов решетки подложки и слоев зеркала должно улучшаться качество границ раздела и в целом структуры. Хотя с увеличением числа слоев зигзагообразная неровность может возникать и при полном согласовании решеток, как это обнаружено для РБЗ из слоев AlGaAs и AlAs на подложках GaAs [15]. Установлено, что в этом случае необходимо использовать разориентированные подложки.

Топограммы поверхности исследуемых образцов представлены на рис. 4. Шероховатость поверхности мож-

Физика и техника полупроводников, 2000, том 34, вып. 10

но охарактеризовать среднеквадратичным отклонением высот σ от их среднего значения, которое составило 8 и 4.8 нм соответственно для образцов 134 и 142. Следует отметить, что характерный размер мелких неровностей вдоль поверхности заметно меньше длины волны в слоях РБЗ ($\lambda_0/n \approx 200$ нм), соответствующей максимуму спектра отражения. У образца 134 видны также неровности с большим поперечным размером, которые являются как бы основанием для более мелких неровностей (нанонеровностей). Отклонение высот этого основания от среднего значения заметно меньше, чем для нанонеровностей. В целом рельеф поверхности соответствует неровностям, наблюдаемым на микрофотографиях, представленных на рис. 3.

Неровности межслоевой границы с характерным размером, заметно превышающим длину волны света в слое, должны вызывать рассеяние света [16–18]. Это рассеяние приводит к уменьшению зеркального отражения *R* на каждой границе в соответствии с формулой [17]

$$R = R_0 \exp\left[-(4\pi\sigma n/\lambda_0)^2\right], \qquad (1)$$

где R_0 — коэффициент отражения от идеально ровной межслоевой границы; σ — среднеквадратичное отклонение точек поверхности неровной границы от среднего значения; n — показатель преломления слоя, из которого волна падает на границу; λ_0 — длина волны света в вакууме. Эта формула будет справедлива и для светового пучка конечной апертуры, если характерный



Рис. 2. Спектры оптического пропускания и отражения брэгговских зеркал с 10.5 (*a*) и 20 (*b*) парами слоев ZnCdSe и ZnMgSe, выращенных на подложке ZnSe толщиной 1.1 мм: сплошные линии — эксперимент, пунктирные — результат компьютерного моделирования. Номера образцов: *a* — 142, *b* — 134.





Рис. 3. Микрофотография поперечного среза структуры брэгговского зеркала с 10.5 (a) и 20 (b) парами слоев. Стрелками указаны слои ZnCdSe и ZnMgSe, а также подложка ZnSe и буферный слой ZnSe.

размер неровностей меньше поперечного размера пучка. Рассеяние приводит к уменьшению как коэффициента отражения, так и коэффициента пропускания. На рис. 5 представлены расчетные спектры отражения и пропускания для идеального РБЗ, состоящего из 20 пар четвертьволновых слоев ZnCdSe и ZnMgSe (сплошные линии, $\sigma = 0$), и для зеркала, у которого неровность на межслоевой границе, характеризуемая отклонением $\sigma = 1.8$ нм (пунктир), приводит к изменению отражения по формуле (1). Расчет проводился матричным методом [19], при этом потери на рассеяние на межслойной границе были учтены в виде эквивалентных потерь на поглощение в слое, из которого световая волны попадала на эту границу. Поглощение в слое описывалось мнимой частью комплексного показателя преломления:

$$N(\lambda_0) = n(\lambda_0) + ik(\lambda_0, \sigma),$$

$$k(\lambda_0, \sigma) = 4\pi(\sigma n)^2 / (\lambda_0 h),$$
(2)

где h — толщина слоя. Аналогичный результат получается при использовании модифицированного метода, в котором матрицы, описывающие пару слоев, скорректированы с учетом изменения граничных условий при наличии рассеяния [16]. Отметим, что хотя максимум коэффициента отражения зеркала при $\sigma = 1.8$ нм близок к экспериментальному значению, минимум в спектре пропускания существенно меньше измеренного. Кроме того, атомно-силовая и просвечивающая микроскопия дают бо́льшие значения для σ .

В другом предельном случае, когда характерный размер неровностей меньше длины волны, рассеяние подавлено. В этом случае неровность межслоевой границы



Рис. 4. Топограммы поверхности $(7.5 \times 7.5 \text{ мкм}^2)$ брэгтовских зеркал с 10.5 (*a*) и 20 (*b*) парами слоев ZnCdSe и ZnMgSe; среднеквадратичные отклонения высот σ , нм: a - 4.8, b - 8.



Рис. 5. Расчетные спектры оптического пропускания и отражения для структуры, состоящей из 20 пар четвертьволновых слоев $Zn_{0.86}Cd_{0.14}Se$ и $Zn_{0.8}Mg_{0.2}Se$, рассчитанных на длину волны 560 нм при идеально плоских межслоевых границах (сплошные кривые); при неровных границах, рассеяние на которых учтено по формуле (1) с $\sigma = 1.8$ нм (пунктирные линии); и при плоских границах ($\sigma = 0$), но с переходным слоем толщиной $\delta = 20$ нм и с показателем преломления $n = (n_{ZnCdSe} + n_{ZnMgSe})/2$ между слоями $Zn_{0.86}Cd_{0.14}Se$ и $Zn_{0.8}Mg_{0.2}Se$ с уменьшенной на δ толщиной (штрихпунктирные кривые).

ощущается световой волной, как размытая граница. Это также приводит к уменьшению максимума коэффициента отражения, что равносильно уменьшению различия в показателях преломления слоев. При этом увеличивается пропускание брэгговского зеркала в максимуме его отражения, что ближе к эксперименту. На рис. 5 штрихпунктирными линиями показаны спектры отражения и пропускания, рассчитанные для случая, когда размытие межслоевых границ промоделировано переходным слоем толщиной в 20 нм со средним показателем преломления. Из сравнения теоретических и экспериментальных (см. рис. 2, сплошные линии) спектров видно, что такая модель лучше описывает влияние неровности на спектры пропускания и отражения в максимуме отражения брэгговского зеркала. Для лучшего описания экспериментальных кривых во всем спектральном диапазоне в расчетной модели было учтено слабое рассогласование толщины четвертьволновых слоев, в частности уменьшение толщины слоев по мере роста структуры (обусловлено, по-видимому, нестабильностью температуры подложки) и краевое поглощение в слоях ZnCdSe и подложке ZnSe по правилу Урбаха [20,21]. Результат проведенного компьютерного моделирования представлен на рис. 2 пунктирными кривыми. Можно отметить хорошее согласие расчетных и экспериментальных кривых для обоих образцов.

4. Заключение

На подложке ZnSe методом молекулярно-пучковой эпитаксии выращены распределенные брэгговские зеркала из 10.5 и 20 пар чередующихся четвертьволновых слоев Zn_{1-x}Cd_xSe и Zn_{1-v}Mg_vSe с максимумом отражения на длинах волн 530 и 560 нм соответственно, находящихся в области прозрачности подложки. Максимум коэффициента отражения составил 78% для 20- и 66% для 10.5-парного зеркала. Для использованных составов x = 0.14, y = 0.20 и 0.24, определенных по спектрам низкотемпературной катодолюминесценции, максимальный расчетный коэффициент отражения должен составлять величины 87 и 75% соответственно для 20- и 10.5-парного зеркала. Полученное несоответствие объясняется неровностью границ раздела, что подтверждается исследованиями структур методами атомносиловой и просвечивающей электронной микроскопии. Сравнение теоретических и экспериментальных результатов показало, что наблюдаемая неровность межслоевых границ не приводит к существенному боковому рассеянию световой волны. Наблюдаемое уменьшение коэффициента отражения эквивалентно уменьшению, вызванному размытием межслоевых границ. Для увеличения коэффициента отражения брэгговского зеркала необходимо улучшить плоскостность межслоевых границ. Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-16890) и Principia Optics Inc., СА.

Список литературы

- [1] C. Weisbuch. J. Cryst. Growth, 138, 776 (1994).
- [2] T. Tawara, M. Arita, K. Uesugi, I. Suemune. J. Cryst. Growth, 184/185, 777 (1998).
- [3] T. Tawara, I. Suemune, S. Tanaka. Proc. 9th Int. Conf. on II-VI Compounds (Kyoto, 1999), to be published in J. Cryst. Growth (2000).
- [4] F.C. Peiris, S. Lee, U. Bindley, J.K. Furdyna. J. Appl. Phys., 86, 719 (1999).
- [5] T. Morita, H. Shinbo, T. Nagano, I. Nomura, A. Kikuchi, K. Kishino. J. Appl. Phys., 81, 7575 (1997).
- [6] P. Uusimaa, A. Rinta-Moykky, S. Orsila, A. Salokatve, M. Pessa. J. Cryst. Growth, 184/185, 783 (1998).
- [7] N.G. Basov, E.M. Dianov, V.I. Kozlovsky, A.B. Krysa, A.S. Nasibov, Yu.M. Popov, A.M. Prokhorov, P.A. Trubenko, E.A. Shcherbakov. Laser Physics, 6, 608 (1996).
- [8] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. J. Cryst. Growth, 161, 51 (1996).
- [9] А.Б. Крыса, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин, П.В. Шапкин, П.И. Кузнецов, Г.Г. Якушева. Кр. сообщ. по физике ФИАН, № 4, 16 (1999).
- [10] F.C. Peiris, S. Lee, U. Bindley, J.K. Furdyna. J. Appl. Phys., 86, 918 (1999).
- [11] U. Lutz, J. Kuhn, F. Goschenhofer, U. Schüssler, S. Einfeldt, C.R. Becker, G. Landwehr. Appl. Phys. Lett., 80, 6861 (1996).
- [12] B. Jobst, D. Hommel, U. Lutz, T. Gerhard, G. Landwehr. Appl. Phys. Lett., 69, 97 (1996).
- [13] Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. Полупроводниковые твердые растворы и их применение, А^{II}В^{VI}. Справочник (М., Воениздат, 1982).
- [14] P.J. Parbrook, B. Henderson, K.P. O'Donnell, P.J. Wright, B. Cockayne. J. Cryst. Growth, 117, 492 (1992).
- [15] Y.H. Wang, K. Tai, Y.F. Hsieh, S.N.G. Chu, J.D. Wynn, A.Y. Cho. Appl. Phys. Lett., 57, 1613 (1990).
- [16] J. Faist, J.-D. Ganiere, Ph. Buffat, S. Sampson, F.-K. Reinhart. J. Appl. Phys., 66, 1023 (1989).
- [17] H.-E. Shin, Y.-G. Ju, H.-W. Song, D.-S. Song, I.-Y. Han, J.-H. Ser, H.-Y. Ryu, Y.-H. Lee. Appl. Phys. Lett., 72 (18), 2205 (1998).
- [18] G. Lerondel, R. Romestain. Appl. Phys. Lett., 74, 2740 (1999).
- [19] М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики (М., Наука, 1970).
- [20] V.P. Gribkovskii, L.G. Zimin, S.V. Gaponenko, I.E. Malinovskii, P.I. Kuznetsov, G.G. Yakushcheva. Phys. St. Sol. (b), 158, 359 (1990).
- [21] L. Samuel, Y. Brada, A. Burger, M. Roth. Phys. Rev. B, 36, 1168 (1987).

Редактор Т.А. Полянская

ZnCdSe/ZnMgSe distributed Bragg reflectors grown by molecular beam epitaxy on ZnSe substrate

V.I. Kozlovsky, P.A. Trubenko*, Yu.V. Korostelin, V.V. Roddatis[†]

P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences
117924 Moscow, Russia
* Fiber Optics Research Center at GPI, Russian Academy of Sciences,
117756 Moscow, Russia
† Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences
117333 Moscow, Russia

Abstract Distributed Bragg reflectors containing the 10.5 and 20 pairs of alternating quarter-wavelength ZnCdSe and ZnMgSe layers have been grown on transparent ZnSe substrates. The structures were investigated by low-temperature cathodoluminescence, atom force microscopy and transmission electron microscopy. The maximum reflection coefficients were 66% at 530 nm and 78% at 560 nm for the 10.5 and 20 pair mirrors, respectively. These results were considered on a basis of a model involving microroughness of interfaces between layers.