

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
Российской академии наук

---

На правах рукописи

ГРОНИН Сергей Вячеславович

**НИЗКОПОРГОВЫЕ ЛАЗЕРНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ЗЕЛЕНОВО И  
ЖЕЛТОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ  
ТОЧЕК CdSe/Zn(Cd)Se, ВЫРАЩЕННЫЕ НА АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ  
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ**

01.04.10 - физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физ.-мат. наук

ИВАНОВ С.В.

Санкт-Петербург

2015

## Оглавление

<b>Оглавление</b> .....	2
<b>Введение</b> .....	5
<b>Глава 1. Общая характеристика широкозонных соединений <math>A^2B^6</math> и гетероструктур на их основе, полупроводниковые лазеры зеленого и желтого спектрального диапазона</b>	16
1.1. Структурные и электронные свойства полупроводников $A^2B^6$ и твердых растворов на их основе	16
1.2. Оптические свойства полупроводников $A^2B^6$ и твердых растворов на их основе	23
1.3. Исследования зеленых и желтых полупроводниковых лазеров на основе широкозонных соединений $A^2B^6$ и конкурентных им материалов $A^3P$ и $A^3N$	27
<b>Глава 2. Экспериментальные методы и методики</b>	33
2.1. Состав и особенности установки МПЭ SemiTEq STE3526	33
2.2. Методы <i>in situ</i> диагностики процесса роста при МПЭ	38
2.3. Особенности контроля температуры при МПЭ соединений $A^2B^6$	40
2.4. Методы <i>ex situ</i> структурной и оптической характеристики эпитаксиальных слоев и гетероструктур	44
2.5. Формирование когерентного гетеровалентного интерфейса $A^2B^6/A^3B^5$ с низкой плотностью протяженных дефектов ( $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$ ) для лазерных гетероструктур и многопереходных гибридных солнечных элементов	45

<b>Глава 3. Разработка технологии и конструкции низкопороговых лазерных гетероструктур зеленого спектрального диапазона с КТ CdSe и исследование их внутренних параметров</b>	51
3.1. Разработка конструкции волновода с переменным показателем преломления на основе полупроводниковых сверхрешеток $A^2B^6$	51
3.2. МПЭ рост и исследование структурных и оптических характеристик лазерных гетероструктур $A^2B^6/GaAs$ с волноводом с переменным показателем преломления оптимизированной конструкции	66
3.3. Исследование внутренних лазерных характеристик гетероструктур $A^2B^6/GaAs$ с волноводом с переменным показателем преломления и различной конструкцией активной области с КТ CdSe	72
3.4. Снижение плотности неравновесных дефектов в активной области лазерных ГС	77
<b>Глава 4. Разработка технологии и конструкции лазерных гетероструктур с квантовыми точками CdSe, излучающих в желтом спектральном диапазоне</b>	86
4.1. Увеличение номинальной толщины осаждаемого слоя CdSe, как способ увеличения длины волны излучения из КТ CdSe/ZnSe	86
4.2. Использование напряженной КЯ ZnCdSe в качестве матрицы КТ CdSe для увеличения длины волны излучения из КТ CdSe	95
4.3. Увеличение эффективности ФЛ из КТ CdSe в матрице КЯ $Zn_{1-x}Cd_xSe$ с использованием асимметричной активной области и реализация эффективной лазерной гетероструктуры желтого спектрального диапазона	106

<b>Глава 5. Разработка конструкции и исследование свойств лазерных конверторов <math>A^2B^6/A^3N</math> для зеленого и желтого спектрального диапазона</b>	118
<b>Заключение.....</b>	132
<b>Список цитируемой литературы.....</b>	136
<b>Основные работы, включенные в диссертацию.....</b>	151

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Одной из основных задач физики и технологии, полупроводниковых гетероструктур в течение последних десятилетий является развитие высокоэффективной оптоэлектроники, освоение новых ранее не доступных спектральных диапазонов. В последние 20-25 лет одним из наиболее перспективных направлений в данной области является создание полупроводниковых излучателей (лазеров, светодиодов) в видимой области спектра, от синей (490 нм) до желтой (590 нм). Актуальность зеленой ( $\lambda=500 - 550$  нм) области спектра, пока еще освоенной лишь частично, вызвана широкой сферой практических применений. Одно из них - портативные лазерные проекционные устройства, как ожидается, в ближайшее десятилетие станет движущей силой рынка компактных полупроводниковых лазеров зеленого спектрального диапазона. Стоит также отметить практические применения, связанные с окнами прозрачности атмосферы и морской воды, а именно возможность обеспечения всепогодной навигации морских и воздушных судов, возможность реализации систем беспроводной связи. Лазеры, излучающие в желтой области (550-590 нм) видимого спектра интересны, во-первых, благодаря возможности расширения цветового диапазона проекционных устройств, во-вторых, для использования в медицине, в частности, в офтальмологии для операции фотокоагуляции. При этом существенное преимущество желтого света в том, что коэффициент поглощения его различными формами гемоглобина существенно выше при более низком коэффициенте поглощения меланином [1].

На данный момент успешно реализованы желтые и зеленые полупроводниковые лазеры с использованием нелинейной среды для генерации второй гармоники, тем не менее, разработка прямо излучающих полупроводниковых лазеров представляет существенный интерес, так как, ожидается, что они будут обладать существенно лучшими характеристиками по эффективности и габаритам.

Заметные успехи были достигнуты в последнее время в создании зеленых лазеров (520-530 нм) на основе III-N, компании Sumitomo SEI & Sony AML в 2012 году продемонстрировали лабораторные прототипы непрерывных InGaN лазерных диодов (ЛД), выращенных на полуполярных {2021} GaN подложках с  $\lambda=525-530$  нм и временем жизни до 5000 ч [2], а также ЛД с  $\lambda=536$  нм [3]. Тем не менее, успешное продвижение этих материалов в «истинный» зеленый (530-550 нм), а также желто-зеленый диапазоны видимого спектра (560-580 нм) маловероятно вследствие высоких порогов стимулированного излучения и резкого увеличения плотности структурных дефектов с повышением содержания In. Возможность достижения оранжевого диапазона (минимально достигнутая длина волны  $\lambda=599$  нм) была продемонстрирована в AlGaInP/AlInP/GaAs лазерах с оптической накачкой [4], а также в лазерных диодах с нанородами GaN/Si ( $\lambda=565$  нм)[5].

По-прежнему, перспективными полупроводниковыми материалами, для получения стимулированного излучения в зеленой (530-550 нм) и желтой (550-590 нм) областях спектра являются гетероструктуры (ГС) широкозонных соединений  $A^2B^6$ . Зеленые ЛД на основе ZnSe были впервые продемонстрированы в 1991 г. [6], а в 1993г. благодаря существенному прогрессу в технологии широкозонных материалов  $A^2B^6$ , в основном молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), были экспериментально реализованы зеленые ЛД, работающие при комнатной температуре в непрерывном режиме. Тем не менее, максимальное достигнутое время жизни таких приборов составило всего 400 часов [7], при этом основной причиной деградации в отсутствие структурных дефектов явилась нестабильность азотного акцептора [8]. При использовании оптической накачки или накачки электронным пучком не требуется создание p-n-перехода, что позволяет избежать проблем связанных с p-легированием.

На момент начала диссертационной работы (2007 г.) были разработаны основы технологии МПЭ широкозонных ГС  $A^2B^6$ , излучающих в зеленой области спектра (500-550 нм) и достигнуты значительные успехи в получении и исследовании нелегированных лазерных ГС на основе ZnSe с квантовыми

точками (КТ) CdSe/ZnSe в активной области. В частности, при оптической накачке таких ГС получена высокая квантовая эффективность (~40%) и рекордно низкая пороговая плотность мощности накачки (~2.5 кВт/см<sup>2</sup>, T=300K) [9]. Также продемонстрирована возможность использования подобных наноструктур в качестве активных элементов фиолетово-зеленого лазерного конвертера, в котором для накачки  $A^2B^6$  активного элемента используется излучение оптически накачиваемого InGaN/AlGaIn лазера [10].

Стоит отметить попытки реализации ЛД с квантовыми ямами (КЯ) BeZnCdSe [11, 12] и ZnCdSSe [13], а также с КТ CdSe/ZnSSe в активной области [14], работающих при комнатной температуре в зеленом спектральном диапазоне, в которых остается нерешенной проблема р-легирования. А для получения излучения на длинах волн свыше 570 нм необходимо увеличение содержания Cd в случае с КЯ ( $x > 0.45$ ) или номинальной толщины CdSe в случае с КТ (>3 монослоев (МС)), что в свою очередь приводит к пластической релаксации напряжений. Также лазерная генерация в желтом и зеленом спектральных диапазонах была продемонстрирована в лазерах с КЯ ZnCdSe, выращенных на подложках InP [15, 16], но высокие значения пороговой плотности мощности свидетельствуют о проблемах с качеством таких гетероструктур и существенно ограничивают их потенциал.

Несмотря на то, что использование оптически накачиваемых нелегированных ГС позволяет уйти от проблем р-легирования  $A^2B^6$  и связанного с ними малого времени жизни ЛД на основе ZnSe, необходимость снижения пороговой плотности мощности лазерных ГС  $A^2B^6$ , повышения выходной мощности лазерных конвертеров  $A^3N/A^2B^6$ , расширения спектрального диапазона в желтую область спектра предъявляла повышенные требования к дальнейшей разработке конструкции таких ГС и технологии их выращивания методом МПЭ. В частности, в области технологии МПЭ требовалось оптимизировать начальную стадию гетероэпитаксиального роста на подложках GaAs с целью минимизации плотности дефектов упаковки возникающих на гетеровалентном интерфейсе GaAs/ZnSe, обеспечить высокую точность контроля температуры эпитаксии в

диапазоне 250-350°C из-за сильной температурной зависимости коэффициентов встраивания основных элементов, а также реализовать прецизионную компенсацию упругих напряжений в гетероструктурах, вызванных сильным различием постоянных решетки бинарных соединений  $A^2B^6$ .

**Цель работы** заключалась в создании методом МПЭ и комплексном исследовании структурных, фотолюминесцентных и лазерных характеристик ГС с активной областью на основе КТ CdSe/Zn(Cd)Se, излучающих в зеленой (500-550 нм) и желтой (550-590 нм) областях видимого спектра и предназначенных для использования в качестве активных элементов инжекционных лазерных конвертеров  $A^3N/A^2B^6$ .

Для достижения поставленной цели в ходе работы решались следующие **основные задачи**:

1. изучение физических закономерностей и отработка технологических режимов МПЭ тройных и четверных твердых растворов  $ZnS_xSe_{1-x}$  и  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$  при низких и высоких температурах эпитаксии.
2. разработка конструкции и технологических режимов роста методом МПЭ лазерного волновода с плавным изменением показателя преломления на основе короткопериодных сверхрешеток (СР), включающих слои ZnSe, а также тройных и четверных твердых растворов  $ZnS_xSe_{1-x}$  и  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ , согласованного по постоянной решетки с подложкой GaAs.
3. разработка технологических подходов для выращивания методом МПЭ ГС на основе полупроводников  $A^2B^6$  на подложках GaAs, обладающих плотностью дефектов упаковки, зарождающихся на гетеровалентном интерфейсе ZnSe/GaAs, менее  $10^5 \text{ см}^{-2}$ .
4. решение задачи по снижению плотности неравновесных точечных дефектов, возникающих в активной области с КТ CdSe/Zn(Cd)Se в процессе МПЭ лазерных ГС  $A^2B^6$ ;
5. проведение теоретической оценки максимальной достижимой длины волны излучения в системе КТ CdSe/Zn(Cd)Se, с учетом ограничений, накладываемых как критической толщиной формирования оптически

активных КТ, так и критической толщиной пластической релаксации структуры в целом;

6. разработка оригинальных технологических подходов МПЭ и конструктивных решений, позволяющих преодолеть ограничения критической толщины при формировании ГС с несколькими плоскостями КТ CdSe/ZnSe, а также с КТ CdSe в матрице ZnCdSe, и их экспериментальная проверка.
7. исследование взаимосвязи различных условий эпитаксиального роста и способов формирования активной области с величиной внутреннего квантового выхода ГС с КТ CdSe/Zn(Cd)Se.
8. исследование методом оптической спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии эффекта сегрегации Cd в процессе МПЭ КТ CdSe в матрице ZnCdSe и его влияния на однородность массива КТ, их состав и размер.
9. исследование влияния конструкции активной и волноводной областей лазерных ГС (количество плоскостей КТ, их расположение в волноводе и т.д.) на их лазерные характеристики.
10. реализация компактных эффективных источников когерентного излучения (инжекционных лазерных конвертеров  $A^2B^6/A^3N$ ) излучающих в зеленом и желтом диапазонах спектра (530-590 нм) на основе наногетероструктур  $A^2B^6$ , изорешеточных с GaAs.

#### **Научная новизна полученных результатов:**

1. Впервые для ГС широкозонных полупроводников  $A^2B^6$  разработана концепция плавного варьирования ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) при одновременной компенсации локальных упругих напряжений за счет использования широкого набора переменного-напряженных СР на основе соединений ZnMgSSe/ZnSe и ZnSSe/ZnSe, позволяющая выращивать методом МПЭ высокосовершенные псевдоморфные ГС с заранее заданным

профилем  $E_g$  без изменения технологических параметров (температур подложки и источников молекулярных пучков) в процессе роста.

2. Разработана и экспериментально реализована конструкция лазерных ГС  $A^2B^6$  с волноводом с плавным изменением показателя преломления на основе СР  $Zn(Mg)SSe/ZnSe$ , обладающих повышенным значением фактора оптического ограничения и улучшенным транспортом неравновесных носителей заряда к активной области, которые привели к двукратному снижению пороговой плотности мощности возбуждения (до 1.2-1.5 кВт/см<sup>2</sup>).
3. Разработан оригинальный метод снижения плотности неравновесных точечных дефектов в активной области лазерных ГС с КТ  $CdSe/ZnSe$  посредством роста барьерных слоев  $ZnSe$  методом эпитаксии с повышенной миграцией (ЭПМ) атомов и повышения температуры эпитаксии  $Zn(S)Se$  волновода за счет исключения использования элементарного источника  $Zn$ . Это привело к повышению внутренней квантовой эффективности ГС и снижению пороговой плотности мощности до 0.8 кВт/см<sup>2</sup>.
4. Предложена оригинальная конструкция активной области на основе КТ  $CdSe$ , в которой для увеличения длины волны излучения в желтую область видимого спектра КТ  $CdSe$  помещаются в напряженную КЯ  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . На основании теоретических оценок методом огибающей волновой функции с учетом Гауссова размытия плоскости КТ и частичной релаксации их упругих напряжений определены области составов ( $x=0.4-0.5$ ) и толщин (3-4 нм) КЯ, позволяющих достичь длины волны излучения 600 нм. Реализованы методом МПЭ ГС с КТ  $CdSe/Zn_{1-x}Cd_xSe$  и проведены комплексные исследования их структурных и фотолюминесцентных (ФЛ) свойств, подтвердившие теоретически оценки.
5. Впервые предложено для сохранения псевдоморфности активной области КТ  $CdSe$  в матрице КЯ  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , подверженной сильной упругой деформации сжатия, использовать короткопериодные СР  $ZnS_xSe_{1-x}/ZnSe$  ограничивающих волноводных слоев с упругой деформацией растяжения.

Благодаря этому удалось преодолеть ограничения критической толщины КЯ  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  с высоким  $x \sim 50\%$  и существенно снизить плотность протяженных дефектов в активной области, что позволило достичь эффективной лазерной генерации на длине волны 593 нм при рекордно низкой пороговой плотности мощности  $2.5 \text{ кВт/см}^2$ .

6. Проведено комплексное исследование и выполнено детальное сравнение активных областей двух типов: симметричной, в которой КТ CdSe формируются в середине КЯ  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , и асимметричной, в которой КТ CdSe формируются на поверхности ZnSe с последующим заращиванием КЯ  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . Установлено, что в асимметричном случае бинарная поверхность зарождения КТ и эффект более продолжительной сегрегации Cd в процессе МПЭ КЯ приводит к повышению однородности массива КТ и увеличению содержания в них Cd, что способствует красному сдвигу и повышению интенсивности ФЛ по сравнению с симметричным случаем при одинаковых параметрах КТ и КЯ.
7. На основе оптимизированных лазерных характеристик ГС  $A^2B^6$  (пороговой плотности мощности, характеристического усиления, внутренней квантовой эффективности и внутренних потерь) был определен диапазон длин лазерного резонатора (100-160 мкм), соответствующих минимальной пороговой мощности, необходимой для возбуждения структур с помощью ЛД InGaN в составе инжекционного лазерного конвертора.

#### **Научная и практическая значимость работы:**

1. Разработан и экспериментально апробирован комплекс мер по оптимизации начальной стадии формирования гетероинтерфейса ZnSe/GaAs, который позволяет воспроизводимо получать методом МПЭ гетероэпитаксиальные лазерные ГС на основе полупроводников  $A^2B^6$ , а также структуры гетеровалентных солнечных элементов  $A^3B^5/A^2B^6$  с предельно низкой плотностью протяженных дефектов  $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$ .

2. Разработана методика экспресс-контроля плотности и типов структурных дефектов в ГС  $A^2B^6/GaAs$  с помощью метода ФЛ микроскопии в видимом спектральном диапазоне.
3. Разработаны и созданы методом МПЭ полупроводниковые лазерные ГС в системе  $ZnMgSSe/ZnCdSe$  с одиночной плоскостью КТ  $CdSe/ZnSe$ , продемонстрировавшие излучение в диапазоне длин волн 530-550 нм с наименьшим значением пороговой плотности мощности  $0.8 \text{ кВт/см}^2$  при комнатной температуре, что является рекордным значением в мире для данного диапазона и для полупроводников  $A^2B^6$ .
4. Лазерные ГС, оптимизированные по максимальному фактору оптического ограничения, с активной областью, содержащей пять электронно-связанных плоскостей КТ  $CdSe/ZnSe$  и расположенной в асимметричном варизонном волноводе на основе СР  $Zn(Mg)SSe/ZnSe$ , продемонстрировали при оптической накачке азотным лазером (337.1 нм, 1 кГц, 10 нс) максимальную внутреннюю квантовую эффективность 80.5%.
5. На основе низкопороговых лазерных ГС  $A^2B^6$ , излучающих в зеленом спектральном диапазоне (520-550 нм), созданы прототипы инжекционных полупроводниковых лазерных конвертеров на микрочипе (ГО-18) с оптической накачкой коммерческим ЛД  $InGaN/GaN$  ( $\lambda=437 \text{ нм}$ ), продемонстрировавшие максимальную выходную импульсную мощность 1.3 Вт ( $\tau_n=4 \text{ нс}$ ) и 160 мВт ( $\tau_n=200 \text{ нс}$ ) с максимальной квантовой эффективностью конверсии  $\sim 14\%$  при пороговой мощности импульса накачки 0.5 Вт. Соответствующие параметры конвертеров для зелено-желтого спектрального диапазона (558-566 нм) составили 90 мВт ( $\tau_n=200 \text{ нс}$ ) с квантовой эффективностью  $\sim 4.5\%$  при пороговом токе 720 мА. По своим характеристикам данные компактные лазерные излучатели сопоставимы с лазерными диодами на основе  $InGaN$  в зеленом спектральном диапазоне, а в желто-зеленой области спектра не имеют аналогов.

6. Разработана конструкция лазерных ГС  $A^2B^6/GaAs$  с КТ CdSe (2.8-3 монослоя) в КЯ  $Zn_xCd_{1-x}Se$  ( $x=0.3-0.5$ ), упругие напряжения сжатия в которой компенсируются напряжениями растяжения в ограничивающей волноводной СР, излучающих в желтом спектральном диапазоне 570-595 нм, и впервые в мире получена лазерная генерация при комнатной температуре на длине волны 593 нм с низкой пороговой плотностью мощности возбуждения  $2.5 \text{ кВт/см}^2$ .
7. На базе отечественного технологического оборудования МПЭ компании ЗАО «НТО» (Санкт-Петербург) разработана технология, позволяющая выращивать высокосовершенные полупроводниковые ГС  $A^2B^6$  на подложках GaAs диаметром до 100 мм.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Использование волновода на основе переменного-напряженных СР  $ZnMgSSe/ZnSe$  и  $ZnSSe/ZnSe$  с плавно уменьшаемой в направлении активной области эффективной шириной запрещенной зоны и контролируемым рассогласованием параметра кристаллической решетки позволяет улучшить сбор неравновесных носителей заряда в активную область лазерной гетероструктуры  $ZnMgSSe/ZnSSe/CdSe$  и увеличить фактор оптического ограничения при сохранении ее общей когерентности по отношению к подложке GaAs, что, в свою очередь, приводит к двукратному снижению пороговой плотности мощности при оптической накачке.
2. Формирование лазерных ГС  $A^2B^6$  зеленого спектрального диапазона (520-550 нм) в более равновесном режиме МПЭ, заключающемся в повышенной температуре роста тройных и четверных твердых растворов  $ZnSSe$  и  $ZnMgSSe$  при использовании только источников ZnS, Mg и Se без добавочного потока Zn и применении эпитаксии с повышенной миграцией атомов для роста барьерных областей ZnSe КТ CdSe, позволяет повысить их внутреннюю квантовую эффективность за счет уменьшения плотности

неравновесных дефектов в активной области и снизить пороговую плотность мощности с 1.1 до 0.8 кВт/см<sup>2</sup> при 300 К.

3. Использование КЯ ZnCdSe в качестве асимметричного ограничивающего слоя для КТ CdSe в активной области лазерных ГС  $A^2B^6$ , выращенных на подложках GaAs, одновременно с компенсацией сильных напряжений сжатия в активной области CdSe/ZnCdSe посредством введения упруго растянутых волноводных СР ZnSSe/ZnSe, позволяет увеличить длину волны низкороговой лазерной генерации из КТ CdSe до 593 нм при сохранении высокого кристаллического совершенства, причем доминирующее влияние на красный сдвиг длины волны оказывает увеличение содержания Cd в КЯ ZnCdSe до 45-50 мол.% при суммарной толщине КЯ не более 4 нм.
4. Длина резонатора в диапазоне 100-160 мкм соответствует минимальной пороговой мощности накачки лазерных ГС  $A^2B^6$  с варизонным волноводом и КТ CdSe/ZnSe, необходимой для их возбуждения с помощью ЛД InGaN в составе инжекционного лазерного конвертора и достижения его максимальных выходной мощности и коэффициента конверсии.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах:

- 6, 9, 10, 11, 12 Российская конференция по физике полупроводников (Екатеринбург 2007, Новосибирск-Томск 2009, Нижний Новгород 2011, Санкт-Петербург 2013, Звенигород 2015);
- 13, 14, 15, 16, 17 Международная конференция по соединениям  $A^2B^6$  (Корея 2007, Россия 2009, Мексика 2011, Япония 2013, Франция 2015);
- 3 Всероссийский симпозиум "Полупроводниковые лазеры: физика и технология" (Санкт-Петербург 2012);
- Международный форум по нанотехнологиям (Rusnanotech) (Москва 2008);
- Международная конференция по оптике лазеров (Санкт-Петербург 2008);
- 7, 8, 9, 10 Беларусско-Российский семинар «Полупроводниковые лазеры и системы на их основе» (Минск, Беларусь 2009, 2011, 2013, 2015);

- 16, 21 Международный симпозиум “Наноструктуры: Физика и технология” (Владивосток 2008, Санкт-Петербург 2013);
- 17 Европейская конференция по МПЭ (Финляндия 2013);
- 15, 16, 18 Международная конференция по МПЭ (Канада 2008, Германия 2010, США 2014);
- Конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада "Физика.СПб" (Санкт-Петербург 2010);
- 37, 44 Международная школа по физике полупроводниковых соединений (Польша 2008, Польша 2014);
- 9 Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург 2007);

Перечень публикаций, раскрывающих основное содержание диссертационной работы, представлен на стр. 151.

## **Глава.1. Общая характеристика широкозонных соединений $A^2B^6$ и гетероструктур на их основе, полупроводниковые лазеры зеленого и желтого спектрального диапазона**

### **1.1. Структурные и электронные свойства полупроводников $A^2B^6$ и твердых растворов на их основе**

Широкозонные соединения  $A^2B^6$  и твердые растворы на их основе являются подходящими кандидатами для создания полупроводниковых приборов, излучающих в зеленой и желтой областях видимого спектра ( $ZnCdSe$ ). Важной особенностью селенида цинка ( $ZnSe$ ) и твердых растворов на его основе ( $ZnS_y Se_{1-y}$ ,  $Mg_x Zn_{1-x} S_y Se_{1-y}$ ) является возможность их эпитаксиального роста на стандартных подложках  $GaAs$  (001), благодаря небольшому рассогласованию по периоду решетки между  $ZnSe$  и  $GaAs$  -  $\Delta a/a = 2.6 \times 10^{-3}$ , компенсируемому введением  $S$  и/или  $Mg$ . При этом в подавляющем большинстве случаев образуется гетеровалентный гетеропереход со структурой зон первого типа [17, 18]. Преимущество подложек  $GaAs$  (001) заключается в их высоком качестве, легкости предэпитаксиальной подготовки и доступности при сравнительно низкой стоимости.

Соединения  $A^2B^6$  способны кристаллизоваться как в кубической структуре цинковой обманки (сфалерита), так и в гексагональной структуре вюрцита, для которых характерно тетраэдрическое расположение атомов. Они образуют ряд близких по структуре политипов, которые также характеризуются тетраэдрическим расположением атомов и, по существу, являются производными структурами цинковой обманки и вюрцита. Для соединений  $MgS$  и  $MgSe$  равновесной является 6-координационная структура поваренной соли  $NaCl$ . Эпитаксиальный рост обычно стараются проводить по механизму псевдоморфизма, т. е. структура выращиваемого соединения повторяет структуру подложки при сохранении латеральной постоянной решетки. Таким образом, при

конструировании ГС  $A^2B^6/GaAs$  необходимо принимать во внимание именно свойства кубических модификаций соединений  $A^2B^6$ .

В случае кристаллизации соединения  $A^2B^6$  (например  $CdSe$ ) в структуре сфалерита, каждый атом  $Cd(Se)$  окружен четырьмя атомами  $Se(Cd)$ , расположенными в вершинах правильного тетраэдра на расстояниях  $a\sqrt{3}/2$ , где  $a$  - постоянная кубической решетки. При этом в структуре цинковой обманки отсутствует центр симметрии и инверсии, поэтому кристаллы этой модификации могут проявлять пьезоэлектрические свойства.

Так же как в  $A^3B^5$ , химическая связь в полупроводниках  $A^2B^6$  носит смешанный ковалентно-ионный характер, но, из-за большей разности электроотрицательностей компонентов, усиливается поляризация химических связей, что приводит к усилению ионного характера связи. Это приводит к большим значениям ширины запрещенной зоны, большим эффективным массам носителей заряда и их заметно более низким подвижностям по сравнению с соединениями  $A^3B^5$ . Усиление степени ионности связей также выражается в меньшей прочности кристаллической решетки и меньшей пороговой энергии образования точечных и протяженных дефектов соединений на основе  $ZnSe$ . Это может приводить, в частности, к относительно быстрому умножению имеющихся дефектов при работе светоизлучающих приборов и появлению новых, что существенно сокращает их время жизни. Практически все соединения  $A^2B^6$  обладают прямой структурой зон, в таблице 1.1 приведены основные свойства данных материалов.

При легировании, внедрение примесей в решетку происходит таким образом, чтобы при замещении не возникало больших локальных зарядов. Примесные атомы первой группы проявляют акцепторные свойства. Элементы третьей группы, также замещающие катионы, ведут себя как доноры с малыми энергиями ионизации (водородоподобные). Соответственно, акцепторные и донорные свойства проявляют элементы пятой и седьмой групп периодической системы, замещающие в решетке атомы халькогенов. Если донорное легирование не вызывает существенных проблем при МПЭ соединений на основе  $ZnSe$ , то

получение достаточно высокого уровня р-легирования соединений  $A^2B^6$  весьма проблематично, что может быть обусловлено несколькими причинами. Во-первых, соответствующий акцепторный уровень лежит достаточно глубоко в запрещенной зоне (глубина залегания мелкого водородоподобного акцептора в ZnSe составляет  $\sim 140$  мэВ). Во-вторых, несмотря на высокий предел растворимости (можно внедрить концентрацию примеси  $[N] > 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), концентрация электрически активной примеси не может превышать  $(1-2) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (в случае ZnSe). Наконец, основной проблемой р-легирования является нестабильность применяемого для этой цели азотного акцептора, так как под действием кванта света с энергией  $> 2.3$  эВ возможен его переход в подвижный донорный центр  $N_i-V_{Se}$ . (междоузельный азот – вакансия Se), имеющий тенденцию аккумуляции в компрессионно-напряженных слоях, в частности КЯ ZnCdSe [19].

Таблица 1.1. Некоторые базовые параметры широкозонных бинарных соединений  $A^2B^6$  (для кубической модификации).

Параметр	GaAs	ZnSe	ZnS	MgSe	MgS	CdSe
$a, \text{ \AA} (300\text{K})$	5.6533	5.6692	5.4102	5.91	5.62	6.077
$\alpha_T, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	5.7	7.57	6.8			6.26
$E_g^r, \text{ эВ} (300\text{K})$	1.424	2.721	3.726	4.0	4.45 $\pm$ 0.2	1.675
$c_{11} \cdot 10^{-10}, \text{ Па}$	11.88	8.57	10.2	7.58	8.88	6.67
$c_{12} \cdot 10^{-10}, \text{ Па}$	5.38	5.07	6.46	4.86	5.53	4.63
$c_{44} \cdot 10^{-10}, \text{ Па}$	5.94	4.05	4.46	3.17	3.87	2.23

С точки зрения конструкции лазерных ГС на основе ZnSe особый интерес представляют собой твердые растворы  $Zn_xCd_{1-x}Se$ ,  $ZnS_ySe_{1-y}$  и  $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$ . На рисунке 1.1 приведены значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  в зависимости от постоянной кристаллической решетки ( $a$ ) при 300К для большинства используемых в диссертационной работе бинарных соединений  $A^2B^6$  и их

твердых растворов Путем синтеза твердых растворов можно плавно управлять свойствами полупроводника, что необходимо при формировании функциональных слоев лазерных ГС. Прежде всего, это касается изменения ширины запрещенной зоны, постоянной кристаллической решетки, а также показателя преломления.

Благодаря тому, что замещение цинка кадмием в кристаллической решетке приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, твердые растворы  $Zn_xCd_{1-x}Se$  могут быть использованы в качестве материала для КЯ лазерных ГС сине-зелено-желтого спектрального диапазона. Объемный материал  $Zn_xCd_{1-x}Se$  имеет структуру цинковой обманки при  $0.7 < x < 1.0$ , структуру вюрцита при  $0 < x < 0.3$  и смешанную при  $0.3 < x < 0.7$  [20]. При этом твердый раствор  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , выращенный псевдоморфно на подложках GaAs (001), обладает кристаллической структурой цинковой обманки во всем диапазоне составов. Для  $Zn_xCd_{1-x}Se$  в структуре цинковой обманки изменение ширины запрещенной зоны ( $T=300K$ ) описывается квадратичным полиномом:

$$E_g(x) = 1.675 + 0.659x + 0.387x^2 \quad (1.1)$$

Рассогласование периодов решеток  $Zn_xCd_{1-x}Se$  и GaAs варьируется от 0 до ~7 % (чистый CdSe), что приводит к быстрому уменьшению критической толщины слоя КЯ с увеличением содержания Cd. Критическая толщина  $h_{крит}$  для  $Zn_xCd_{1-x}Se$  довольно точно может быть определена по формуле [21]:

$$h_{крит} = A \cdot f^{(-3/2)}, \quad (1.2)$$

где константа  $A=52 \text{ \AA}$  для полупроводников  $A^2B^6$ ,  $f(\%) = \Delta a/a$  – рассогласование по постоянной кристаллической решетки. Для содержания Cd  $x=0.4$  критическая толщина составляет приблизительно  $h_{крит} \sim 5-6$  нм.

Попытки определить разрывы зон на гетеропереходе первого типа  $Zn_xCd_{1-x}Se/ZnSe$  проводились с использованием различных методик, таких как: оптическое поглощение [22], отражение [23], электрическая проводимость и межподзонное поглощение [24], возбуждение фотолюминесценции (ВФЛ) [25] а также катодолюминесценция и метод нестационарной спектроскопии глубоких уровней [26]. Экспериментально полученные значения разрывов зон на

гетеропереходе имеют довольно большой разброс от  $\Delta E_c:\Delta E_v = 67:33$  до  $87:13$ , среднее значение при этом соответствует  $\Delta E_c:\Delta E_v = 72:28$ .

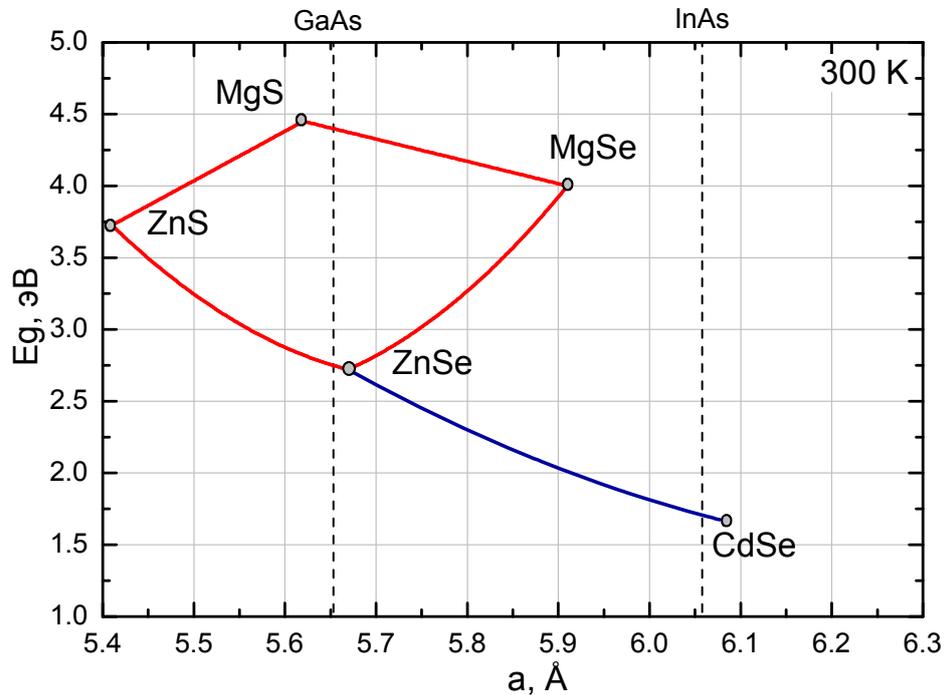


Рисунок 1.1 - Ширина запрещенной зоны, как функция постоянной кристаллической решетки для основных широкозонных бинарных соединений  $A^2B^6$  кристаллизующихся в структуре сфалерита. Вертикальные штриховые линии показывают изопериоды к подложкам GaAs (001) и InAs (001).

В твердых растворах  $ZnS_ySe_{1-y}$  увеличение содержания серы сопровождается уменьшением постоянной кристаллической решетки и возрастанием ширины запрещенной зоны. При этом постоянная решетки тройного соединения  $ZnS_ySe_{1-y}$  совпадает с  $a_{GaAs}$  при  $y=0.06$  (300K). Следует отметить, что в связи с сильным различием температурных коэффициентов линейного расширения ZnSe и GaAs условию изопериодного замещения при температуре эпитаксии (300°C) отвечает состав  $y=0.064$ . Изменение ширины запрещенной зоны недеформированных слоев  $ZnS_ySe_{1-y}$  в зависимости от состава можно описать полиномом следующего вида:

$$E_g(x) = 2.721 + 0.425x + 0.580x^2 \quad (1.3)$$

Эпитаксиальные слои  $ZnS_ySe_{1-y}$  используют в качестве барьеров при формировании волноводных СР [27]. При исследовании гетеропереходов  $ZnS_ySe_{1-y}/ZnSe$  ( $x \leq 0.26$ ) методами ФЛ и ВФЛ [28], был обнаружен крайне малый разрыв зоны проводимости (менее 10 мэВ), но при этом было установлено, что данный гетеропереход имеет первый тип сопряжения зон. В качестве первого приближения можно считать значение разрыва валентной зоны на гетеропереходе  $ZnS_ySe_{1-y}/ZnSe$  равным  $\Delta E_v = \Delta E_g$ .

Недостатком квазибинарных систем твердых растворов как материалов лазерных ГС является жесткая привязка  $E_g$  к  $a$ . Этому недостатка лишены четверные твердые растворы, в которых имеются две степени свободы для управления свойствами материала. В частности, путем соответствующего изменения содержания двух элементов можно управлять  $E_g$ , сохраняя неизменным  $a$ .

В четверных твердых растворах  $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$  замещение происходит по узлам обеих подрешеток – как металлической, так и металлоидной. На рисунке 1.1 в концентрационном квадрате для четверного твердого раствора  $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$ , ось ZnSe-MgS, практически совпадает с изопериодом к GaAs [29], в то время как  $E_g$  возрастает от 2.75 до 4.7 эВ. Тем не менее, экспериментальные и теоретические данные по фазовой неустойчивости твердых растворов демонстрируют ухудшение структурного качества твердых растворов  $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$  с увеличением содержания магния и серы, необходимого для получения  $E_g$  свыше 3.1 эВ [30]. Система характеризуется сильным рассогласованием постоянной решетки с GaAs при сравнительно небольших колебаниях состава тройных и четверных твердых растворов, что может приводить к релаксации упругих напряжений в процессе роста и возникновению большой плотности структурных дефектов (сетки дислокаций несоответствия (ДН) и прорастающих дислокаций (ПД)). В лазерных ГС слои  $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$  применяются как в качестве ограничивающих слоев, так и в качестве барьеров волноводных СР. При псевдоморфном эпитаксиальном росте на подложке GaAs

(001) условие изопериодного замещения для твердых растворов  $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$  можно представить в виде:

$$y = \frac{(a_{GaAs} - a_{ZnSe}) - x(a_{MgSe} - a_{ZnSe})}{a_{ZnS} - a_{ZnSe} + (a_{MgS} - a_{ZnS} - a_{MgSe} + a_{ZnSe})x} \quad (1.4)$$

Подстановка в (1.4) значений периодов решеток из таблицы 1.1 приводит к выражению:

$$y = \frac{0.148 + 2.22x}{2.58 + 0.12x} \quad (1.5)$$

Для расчета ширины запрещенной зоны четверных твердых растворов типа  $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$  используют следующее уравнение степенной интерполяции:

$$E_g(x, y) = E_4 + (E_3 - E_4)x + (E_2 - E_4)y + (E_1 - E_2 - E_3 + E_4)xy - \\ - [c_{24} + (c_{13} - c_{24})x]y(1 - y) - [c_{34} + (c_{12} - c_{34})y]x(1 - x), \quad (1.6)$$

где индексы 1-4 относятся к бинарным соединениям AC, BC, AD и BD, соответственно;  $E_i$  - значения ширины запрещенной зоны бинарных соединений;  $c_{ik}$  - коэффициент квадратичной нелинейности для тройного твердого раствора, образованного соединениями  $i$  и  $k$ . Подстановка численных значений квадратичной нелинейности в (1.6) для четверного твердого раствора  $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$ , приводит к следующему выражению:

$$E_g(x, y) = 2.67 + 1.33x + 1.01y - 0.56xy - (0.43 - 0.03)y(1 - y) - (0.26 - 0.01y)x(1 - x). \quad (1.7)$$

Подставляя в выражение (1.7), условие изопериодичности к GaAs (1.4) получаем квадратичный полином, описывающий изменение  $E_g$  твердого раствора  $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$ , изопериодичного к подложке GaAs (001):

$$E_g(x) = 2.749 + 1.340x + 0.650x^2. \quad (1.8)$$

Считается что гетеропереход, образуемый четверным твердым раствором  $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$  и ZnSe, является гетеропереходом первого типа. Разрывы зон в гетеропереходе были определены различными группами авторов [31-36]. Полученные данные имеют существенный разброс от  $\Delta E_c : \Delta E_v = 10:90$  [34] до

60:40 [32], среднее значение разрыва зон на гетеропереходе которое может быть использовано при расчетах составляет  $\Delta E_c:\Delta E_v=36:64$ .

## 1.2. Оптические свойства полупроводников $A^2B^6$ и твердых растворов на их основе

При проектировании оптоэлектронных ГС, и прежде всего лазерных, особое внимание следует уделять оптическим характеристикам используемых соединений и твердых растворов. Для описания оптических свойств среды при любых энергиях фотона  $E = \hbar\omega$  [37] используется комплексная диэлектрическая функция:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E). \quad (1.9)$$

При этом комплексный показатель преломления может быть задан следующей формулой:

$$n^*(E) = n(E) + ik(E) = \varepsilon(E)^{1/2} = [\varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)]^{1/2}, \quad (1.10)$$

где реальная часть  $n(E)$  - показатель преломления, а мнимая  $k(E)$  - коэффициент экстинкции. Из уравнения (1.10) следует:

$$\varepsilon_1(E) = n(E)^2 - k(E)^2, \quad (1.11)$$

$$\varepsilon_2(E) = 2n(E)k(E), \quad (1.12)$$

и

$$n(E) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1(E)^2 + \varepsilon_2(E)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(E)}{2}}, \quad (1.13)$$

$$k(E) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1(E)^2 + \varepsilon_2(E)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(E)}{2}}. \quad (1.14)$$

Несмотря на то, что в литературе существует большое количество данных по разрывам запрещенной зоны и экситонным свойствам полупроводников  $A^2B^6$  и твердых растворов на их основе, результаты исследований дисперсии показателя преломления  $n(E)$  представлены недостаточно. Существует несколько экспериментальных методик определения  $n(E)$ , чаще всего используется метод

спектроскопической эллисометрии. При расчетах оптических характеристик гетероструктур для бинарных соединений ZnSe и CdSe можно использовать экспериментально определенные при различных энергиях значения показателя преломления [38]. Для тройных ( $Zn_xCd_{1-x}Se$ ,  $ZnS_ySe_{1-y}$ ) и четверных твердых растворов ( $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$ ) имеются лишь ограниченные экспериментальные данные, полученные лишь для нескольких составов. Поскольку данные твердые растворы используются в составе волноводов, точное знание  $n(E)$  является ключевым фактором при разработке конструкции лазерных гетероструктур.

Экспериментальные значения показателя преломления для сфалеритной модификации  $Zn_xCd_{1-x}Se$  были определены в работах [39, 40]. В работе [39] полученные экспериментальные данные хорошо описывались формулой Зелмейера первого порядка:

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C}, \quad (1.15)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  экспериментально определенные константы (коэффициенты Зелмейера),  $\lambda$  - длина волны.

Расчетная зависимость  $n(E)$  при различных составах  $Zn_xCd_{1-x}Se$ , полученная на основании определенных параметров Зелмейера [39], изображена на рисунке 1.2 совместно с экспериментальными данными для ZnSe и CdSe [38].

Дисперсия показателя преломления  $n(E)$  в четверном твердом растворе  $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$  выращенном на подложках GaAs (001) была измерена несколькими авторами [41, 42]. В работе [42] была определена эмпирическая зависимость показателя преломления от ширины запрещенной зоны, показавшая хорошее согласование с экспериментальными данными для набора составов (рисунок 1.3), при этом показатель преломления выражается через дисперсионное соотношение Кеттелера-Гельмгольца:

$$n(E) = \sqrt{a + \frac{bE^2}{1 - (E^2/c^2)}}, \quad (1.16)$$

а коэффициенты  $a$ ,  $b$  и линейно зависят от ширины запрещенной зоны  $E_0$  твердого раствора  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ :

$$a(E_0) = (9.4 \pm 0.3) - (1.26 \pm 0.11)E_0, \quad (1.17)$$

$$b(E_0) = (0.335 \pm 0.066) - (0.076 \pm 0.022)E_0, \quad (1.18)$$

$$c(E_0) = (1.28 \pm 0.01)E_0. \quad (1.19)$$

В работе [43] для аппроксимации экспериментальных данных по измерению показателя преломления  $n(E)$  для  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  в модификации цинковой обманки, авторы использовали классическое уравнение Коши:

$$n(\lambda) = a/\lambda^2 + b, \quad (1.20)$$

где  $\lambda$  - длина волны,  $a$  и  $b$  константы, зависящие от материала. При этом были определены константы для набора составов тройного твердого раствора  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 1.0$ ).

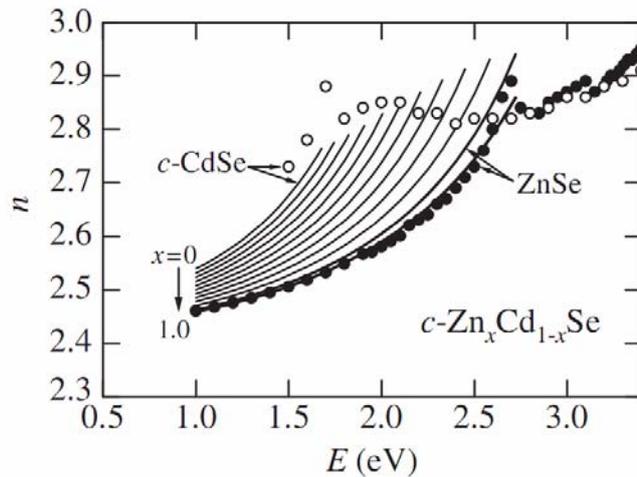


Рисунок 1.2 - Теоретические зависимости  $n(E)$  (сплошные линии), полученные для тройного твердого раствора  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  на основании формулы (1.15) с использованием параметров, определенных в работе [39]. Также на рисунке отмечены экспериментальные данные из работы [38] для  $\text{ZnSe}$  (●) и  $\text{CdSe}$  (○).

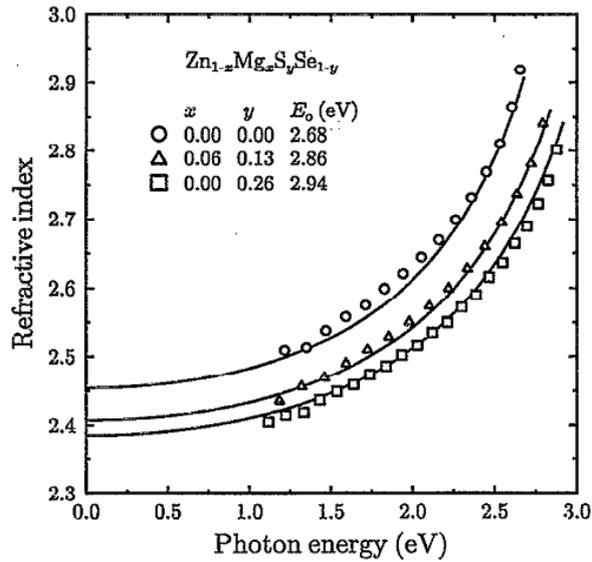


Рисунок 1.3 – Дисперсия показателя преломления для трех составов четверного твердого раствора  $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$  при 300К. Сплошные линии – эмпирические зависимости на основании формулы (1.16).

Поскольку приведенные выше эмпирические зависимости для тройных твердых растворов были получены для ограниченного набора составов, для того, чтобы определить значения дисперсии показателя преломления  $n(E)$  для всех составов, были выполнены теоретические расчеты с использованием упрощенной модели внутризонных переходов для  $ZnS_xSe_{1-x}$  (рисунок 1.4 [44]) и для  $Zn_xCd_{1-x}Se$  (рисунок 1.5 [45]).

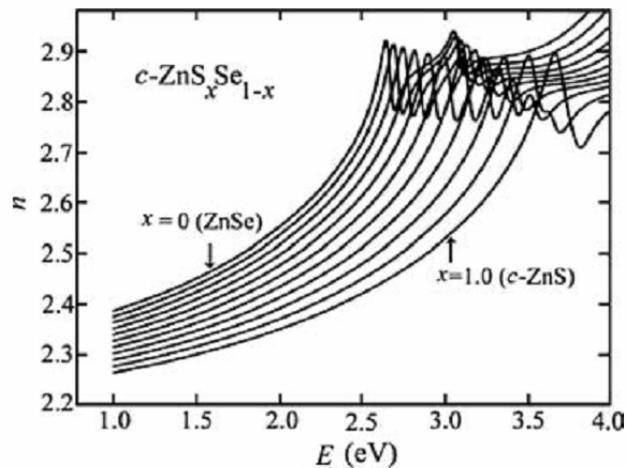


Рисунок 1.4 - Теоретически рассчитанные зависимости  $n(E)$  для тройного твердого раствора  $ZnS_xSe_{1-x}$  с шагом изменения состава  $x=0.1$ .

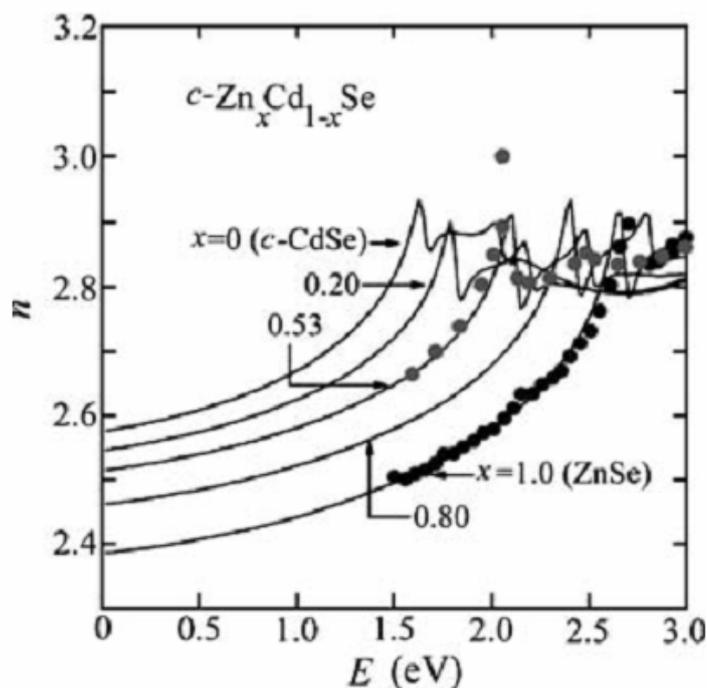


Рисунок 1.5 - Теоретически рассчитанные зависимости  $n(E)$  для тройного твердого раствора  $Zn_xCd_{1-x}Se$ , с шагом изменения состава  $x=0.2$ . Также изображены экспериментально полученные данные для  $ZnSe$  [38] и  $Zn_xCd_{1-x}Se$  [45].

Следует отметить, что в исследуемом в настоящей диссертационной работе спектральном диапазоне 2.1-2.5 эВ и эмпирические, и теоретические зависимости  $n(E)$ , приведенные выше, довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Поэтому при расчете оптических характеристик лазерных гетероструктур можно использовать как те, так и другие.

### 1.3. Исследования зеленых и желтых полупроводниковых лазеров на основе широкозонных соединений $A^2B^6$ и конкурентных им материалов $A^3P$ и $A^3N$

Исследования по созданию полупроводниковых лазеров, излучающих в зеленой области видимого спектрального диапазона, на основе различных соединений  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$  ведутся последние несколько десятков лет.

В качестве возможного материала для зеленых лазеров, в начале 90-х годов рассматривались гетероструктуры на основе фосфидов III группы, используемые для промышленного производства лазеров красного спектрального диапазона 630-670 нм [46], а также для создания ярких зелено-желто-красных светодиодов [47]. Минимальная длина волны излучения которую удалось достичь для лазерного диода на основе AlGaInP составила 555 нм в непрерывном режиме генерации при  $T = 77\text{K}$  [48]. При комнатной температуре в импульсном режиме была достигнута длина волны генерации 607 нм [49] и 586 нм при оптической накачке [50]. При этом в системе AlGaInP имеется ряд проблем, основной из которых является зонная структура твердых растворов  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$ , изопериодичных с GaAs. При изменении  $x$  от 0 до 1  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$  в точке  $x \sim 0.5$  трансформируется из прямозонного полупроводника в полупроводник с непрямой структурой зон. Ширина непрямой запрещенной зоны составляет всего 2.33 эВ [51] и практически не зависит от  $x$ , не позволяя увеличивать  $E_g$  активной области вследствие резкого ухудшения ограничения электронов в AlGaInP ГС с КЯ. Вследствие этих фундаментальных ограничений исследования в данной области были прекращены с появлением в 1991 году ЛД на основе ZnCdSe [6].

Одними из основных претендентов для оптоэлектронных применений в зеленой спектральной области уже долгое время являются полупроводники  $\text{A}^3\text{N}$ . На момент начала диссертационной работы (2008 г.) максимальная длина волны излучения InGaN/GaN ЛД, работающих в непрерывном режиме, не превышала 485 нм при комнатной температуре [52]. В импульсном режиме был создан лазерный диод, излучающий на длине волны 500 нм ( $T=80^\circ\text{C}$ ) с выходной импульсной мощностью  $\sim 70\text{мВт}$  [53]. Получение эффективного стимулированного зеленого излучения в полупроводниковых структурах на базе нитридов было затруднено из-за сложности формирования малодефектных КЯ InGaN с большим содержанием индия. Тем не менее, благодаря интенсивным исследованиям In-обогащенных твердых растворов InGaN и развитию технологии малодефектных подложек GaN, в 2010 году удалось впервые получить лазерную генерацию в непрерывном режиме на длине волны  $\lambda=523\text{-}525$  нм с выходной

мощностью 38-50 мВт и КПД~2.2-2.3%, и в импульсном режиме при  $\lambda \sim 532$  нм для лазерных гетероструктур с КЯ InGaN/GaN, выращенных на «free-standing» подложках GaN [54,55]. Серьезный прорыв в получении прямоизлучающих  $A^3N$  ЛД произошел в уже процессе выполнения настоящей диссертационной работы, в 2012 году. Совместными усилиями Sumitomo SEI & Sony AML были продемонстрированы непрерывные InGaN ЛД, выращенные на полуполярных (11-22) GaN подложках, излучающие на длинах волн 525-530 нм, с временем жизни до 5000 ч [3], а также ЛД с длиной волны 536 нм [2]. Тем не менее, «истинный» зеленый диапазон (530-550 нм), по-прежнему недостижим для данной системы. Кроме того, проблемой остаются высокие значения пороговой плотности тока, резко возрастающие при увеличении длины волны  $\lambda$  выше 530 нм вследствие сильного падения внутренней квантовой эффективности [54].

Наиболее естественными кандидатами для создания высокоэффективных зеленых лазеров остаются ГС на основе широкозонных полупроводников  $A^2B^6$ , обладающие высокой квантовой эффективностью люминесценции в спектральном диапазоне 490-550 нм. Широкозонные полупроводниковые соединения  $A^2B^6$  на основе ZnSe уже к середине 90-х годов прошлого века продемонстрировали реальную технологическую возможность перекрытия зеленого спектрального диапазона с помощью инжекционных гетеролазеров. Однако, максимальное время жизни ZnCdSe ЛД при комнатной температуре в непрерывном режиме, продемонстрированное фирмой Sony (Япония) в 1998 г, составило всего 400 часов [7]. Это ограничение было связано с проблемой, так называемой медленной деградации, обусловленной, с одной стороны, нестабильностью N-акцептора в процессе эксплуатации прибора под действием собственного излучения и электронного переполнения КЯ, а с другой, дефектами, вводимыми в структуру на этапе процессирования ЛД [8,19]. Было предпринято множество попыток по увеличению срока службы ZnSe-содержащих ЛД. В частности, применение ГС на основе халькогенидов бериллия [56], структур ZnCdSe/BeZnTe, выращиваемых на подложках InP и ZnTe [57-63], применение

активной области с ненапряженной КЯ ZnCdSSe [64] и т.д., но всегда ключевым фактором оставалось малое время жизни прибора.

В [65] на основе детального анализа деградационных явлений делается вывод о возможности преодоления проблемы медленной деградации ЛД  $A^2B^6$ . Поэтому неслучайным представляется возобновление исследований лабораториями Hitachi CRL и AIST (Tsukuba) по созданию ЛД с КЯ BeZnCdSe и р-эмиттерами на основе СР BeMgZnSe/ZnSe:N, способных обеспечить более стабильное азотное легирование. Данные ЛД продемонстрировали генерацию в непрерывном режиме на длинах волн  $\lambda=543-570$  нм при существенно меньших, чем в случае  $A^3$ -нитридов пороговых плотностях тока  $J_{th} = 0.85$  кА/см<sup>2</sup> (300К) [11], а при  $\lambda=536$  нм выходная мощность лазерного излучения в непрерывном режиме составила 50 мВт при КПД = 3.6% (300К) [66]. Однако в данных работах вопросы деградации не обсуждались.

Вместе с тем, использование альтернативных методов накачки полупроводниковых ГС  $A^2B^6$  (оптической и накачки электронным пучком) позволяет в существенной степени решить основную проблему, ограничивающую время жизни инжекционных лазеров, так как в этом случае не требуется создание р-п перехода и омических контактов. На момент начала диссертационной работы были достигнуты значительные успехи в реализации оптически накачиваемых лазеров с КТ CdSe/ZnSe в активной области и достигнуты значения пороговой плотности мощности накачки 2.5 кВт/см<sup>2</sup> (300К) при внешней квантовой эффективности 42% и выходной мощности 25Вт ( $\lambda=543$ нм) при возбуждении импульсным N<sub>2</sub>-лазером ( $\lambda=337$ нм) [9]. На основе полученных гетероструктур была впервые продемонстрирована идея интегрального лазерного конвертера  $A^2B^6/A^3N$  [10], где оптически накачиваемый синий ( $\lambda=452-458$  нм) лазер с множественными КЯ InGaN/AlGaN был использован для прямой оптической накачки лазерной гетероструктуры с КТ CdSe, излучающей в зеленом спектральном диапазоне. При этом был продемонстрирован коэффициент конверсии ~14% при импульсной выходной оптической мощности ~3Вт. Однако, попытки использования гомоэпитаксиального InGaN/GaN ЛД ( $\lambda\sim 416$ нм,

$P_{\text{pulse max}}=2\text{Вт}$ ) для накачки описанной выше лазерной наногетероструктуры, позволили получить генерацию лишь при небольшом превышении над порогом - порог генерации составил величину  $\sim 1.6\text{Вт}$ , что близко к предельной импульсной выходной мощности ЛД. Естественно, что коэффициент конверсии подобного устройства оказался очень мал - ниже 0.1% [A1]. Поэтому, для улучшения параметров конвертеров, необходимо было осуществить поиск конструктивных и технологических решений, направленных на существенное улучшение лазерных характеристик ГС  $A^2B^6$  (внутренней квантовой эффективности, характеристического усиления, оптического ограничения), а также заметное снижение их пороговой плотности мощности накачки.

Реализация полупроводниковых ЛД на основе нитридов III группы, излучающих на длине волны 536 нм [2], составила существенную конкуренцию в данном спектральном диапазоне полупроводниковым ГС на основе  $A^2B^6$ . Тем не менее, фундаментальные свойства полупроводников  $A^2B^6$  делают возможным увеличение длины волны излучения в зелено-желтый (550-570 нм) и желтый (570-590 нм) спектральные диапазоны, недостижимые для  $A^3N$ , при выращивании на стандартных подложках GaAs. Поэтому еще одной задачей настоящей диссертационной работы являлась разработка дизайна и технологии получения активной области на основе  $A^2B^6$ , для реализации стимулированного излучения в диапазоне длин волн 550-600 нм. Несмотря на успешные попытки получить стимулированное излучение в желтом спектральном диапазоне (599 нм) с использованием гетероструктур торцевого лазера с оптической накачкой в системе AlGaInP/AlInP/GaAs [4], а также демонстрация лазерной генерации на 565 нм в ЛД на основе GaN выращенном на темплейтах с нанородами GaN/Si [5], полупроводники группы  $A^2B^6$  являются более перспективными для данного спектрального диапазона в силу более высокой квантовой эффективности и лучших пороговых характеристик.

Как уже отмечалось, недавно были успешно реализованы ЛД с КЯ BeZnCdSe в активной области, работающие при комнатной температуре [11,12], но вследствие пластической релаксации напряжений в таких КЯ при содержании

Cd более 45 мол.% длина волны излучения этих ЛД была ограничена 570 нм. Та же причина ограничивает максимально достижимые длины волн (560 нм) в лазерных гетероструктурах на основе КЯ ZnCdSSe [13]. Близкие длины волн были достигнуты в  $A^2B^6/A^3N$  микрочип-конвертере (567 нм) [A2] и ЛД (560 нм) [14] с активной областью на основе КТ CdSe в матрицах ZnSe и ZnSSe, соответственно, при увеличении номинальной толщины осаждаемого слоя CdSe ~3 монослоя (МС). Для дальнейшего продвижения в «истинную» желтую область спектра (570 – 590 нм) при таком подходе необходимо существенно увеличивать номинальную толщину КТ CdSe до 3.5-4 МС, что заметно выше критического значения пластической релаксации CdSe на ZnSe (3 МС)[67] и приводит в итоге к деградации лазерных характеристик. Стоит также отметить, что лазерная генерация в желтом спектральном диапазоне была продемонстрирована в лазерных структурах с оптической накачкой с КЯ ZnCdSe, выращенных на подложках InP [15], но пороговая плотность мощности на порядок превосходила значения, достигнутые в ранних работах нашей группы по лазерным структурам с КТ CdSe, выращенных на подложках GaAs.

## Глава 2. Экспериментальные методы и методики

### 2.1 Состав и особенности установки МПЭ SemiTEq STE3526

Под МПЭ, или молекулярно-лучевой эпитаксией (другое ее название), понимают метод эпитаксиального выращивания многослойных монокристаллических пленок, основанный на химическом взаимодействии одного или нескольких молекулярных пучков различной интенсивности и состава на поверхности нагретой монокристаллической подложки [68]. Общая черта всех установок МПЭ - это наличие систем получения и поддержания сверхвысокого вакуума ( $\sim 10^{-10}$  Тор). Он необходим как для реализации режима молекулярного потока, т.е. бесстолкновительного пролета атомов и молекул от источников пучков до подложки, так и для снижения интенсивности неконтролируемых потоков молекул остаточной атмосферы, способных вызвать фоновое легирование выращиваемых материалов.

Технология МПЭ появилась благодаря развитию нескольких физических и физико-химических направлений в науке. Во-первых, это развитие средств электронной диагностики, в частности, Оже-электронной спектроскопии, методов дифракции электронов, масс-спектрометрии, которые дали возможность детального анализа объема и поверхности растущей пленки, ее стехиометрии и скорости роста, а также контроля состава остаточной атмосферы в вакуумной камере. Развитие этих методов, в свою очередь, опиралось на достижения в области средств получения сверхвысокого вакуума, что также чрезвычайно важно и для МПЭ. Во-вторых, это развитие методов исследования взаимодействия газов (паров) с поверхностью твердого тела при помощи молекулярных пучков, в процессе которого были разработаны различные способы создания молекулярных пучков необходимой интенсивности и чистоты. Комбинирование двух перечисленных направлений позволило сформировать аппаратную базу и экспериментальные основы МПЭ [68].

В любой установке МПЭ присутствуют следующие наиболее важные узлы, а именно:

- ростовая камера со шлюзом, в которой благодаря разнообразным системам откачки обеспечивается и поддерживается сверхвысокий вакуум;
- блок испарительных ячеек, являющихся источниками молекулярных пучков различного состава и интенсивности;
- блок манипулятора образца, в котором обеспечивается нагрев, вращение, передача держателя образца, а также его фиксация в определенном ростовом положении.

В ходе выполнения диссертационной работы использовалась двухреакторная установка SemiTEq STE3526 производства компании ЗАО «Научное и Технологическое оборудование» (г. Санкт-Петербург, Россия). Изображение установки SemiTEq STE3526 (вид сверху) представлено на рисунке 2.1.

Установка состоит из 5 сверхвысоковакуумных (СВВ) камер: 2 камеры роста (КР) с блоками молекулярных источников для выращивания соединений групп  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$ , шлюзовая камера с накопителем и фланцем быстрой загрузки (КШ), камера подготовки с возможностью предварительного отжига для сгона с подложек и держателей паров воды и легких углеводородных соединений (КПО), буферная камера с накопителем (КПХ), разделенных между собой высоковакуумными шибберными затворами. Все камеры обладают индивидуальными средствами откачки до уровня вакуума  $\sim 10^{-10}$  Тор.

Обе ростовые камеры имеют вертикальную ростовую геометрию, единственным недостатком которой является возможность неконтролируемого загрязнения источников, расположенных в нижней части ростовой камеры. Каждая ростовая камера включает в себя две заполняемые жидким азотом (LN<sub>2</sub>) криопанели, блок ростового манипулятора, молекулярные источники с заслонками, а также систему дифракции быстрых электронов на отражении (ДБЭО) для *in situ* мониторинга процесса роста. В ростовой камере  $A^3B^5$  для дополнительного контроля температуры установлен инфракрасный (ИК)

пирометр (Mikron M680). В камере роста А2В6 для измерения интенсивностей потоков элементов установлендвигающийся в зону роста ионизационный манометр Байярда-Альперта. Криопанели в ростовых камерах исключают взаимное тепловое влияние источников друг на друга, а также снижают неконтролируемые паразитные потоки на подложку от нагретых элементов и стенок камеры. Предельное давление, достигаемое в камере роста при полностью заполненных жидким азотом криопанелях, составляет  $<5 \times 10^{-11}$  Тор.

В конструкции каждой ростовой камеры установки STE3526 предусмотрено 8 портов для размещения эффузионных источников. Все позиции оборудованы заслонками, управляемыми шаговыми двигателями, соединенными с вакуумным вводом вращения. Время срабатывания заслонки, т. е. перекрытия молекулярного пучка, составляет 0.2-0.3 с, что заметно меньше времени выращивания одного монослоя при типичной для МПЭ скорости роста. В стационарном режиме камеры роста откачиваются ионными насосами Varian производительностью 800 л/с. Также камеры роста оборудованы высокопроизводительными титаново-сублимационными насосами с криоловушками.

Ростовой манипулятор обеспечивает крепление держателя подложки ростовой поверхностью вниз с возможностью коррекции ростовой геометрии путём вертикального перемещения подложки (расстояние от источника до подложки может изменяться в пределах 135-210 мм). Конструкция манипулятора позволяет обеспечить продолжительное вращение подложки со скоростью до 1об/с. Крепление подложек на держатель осуществляется безприклеечным способом, при этом нагрев обеспечивается прямым излучением резистивного нагревателя, через который пропускается большой ток (до 20А). Максимально возможная рабочая температура ростового манипулятора составляет  $\sim 900^\circ\text{C}$ , контроль температуры нагревателя производится с помощью вольфрам-рениевой термопары. Максимально допустимый диаметр подложки - 4" (100 мм). Дополнительно ростовой манипулятор камеры роста А<sup>2</sup>В<sup>6</sup> снабжён «главной» заслонкой для защиты поверхности выращенного буферного слоя А<sup>3</sup>В<sup>5</sup> от

неконтролируемого загрязнения фоновыми потоками элементов VI группы при нагреве его до рабочей температуры.

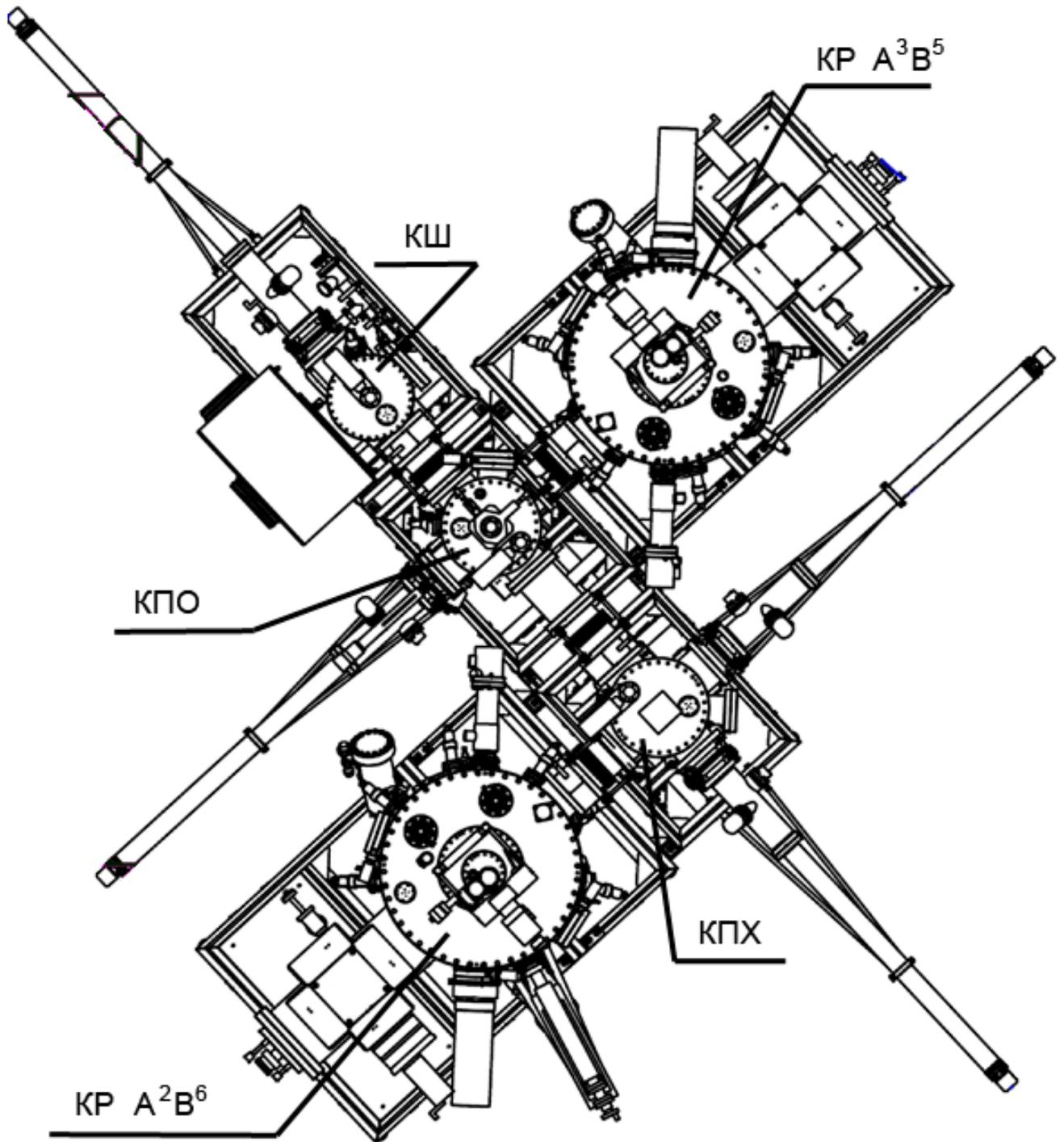


Рисунок 2.1 – Изображение установки МПЭ SemiTEq STE3526 (вид сверху): КР – камеры роста соединений, КШ – шлюзовая камера, КПО – камера предварительного отжига, КПХ – камера предварительного хранения.

Камера предварительного отжига (КПО) содержит накопитель держателей подложки на 8 позиций и узел прогрева подложки до максимальной температуры 700°C с целью предварительной дегазации. Уровень вакуума в камере поддерживается за счёт интегрированного водяного охлаждения и ионного насоса производительностью 600 л/с. Дополнительно, в камере установлен титаново-сублимационный насос, оборудованный криоловушкой. Камера предварительного хранения (КПХ) также содержит накопитель на 8 позиций, снабжена ионным насосом производительностью 300 л/с и оборудована дополнительно квадрупольным масс-спектрометром Hiden Analytical (1-200).

Шлюзовая камера содержит накопитель держателей подложки на 8 позиций и систему контролируемого напуска азота/предварительной откачки. Загрузка и выгрузка образцов обеспечивается через шлюзовое окно, оборудованное боксом инертной атмосферы. В стационарном режиме КШ откачивается ионным насосом производительностью 300 л/с. Для предварительной откачки шлюзовой камеры используется безмасляная двухступенчатая система, состоящая из спирального и турбомолекулярного насосов (100 л/с). Между камерами организована передача держателей образцов с помощью линейных манипуляторов с электрическим приводом, позволяющая перемещать образцы между ростовыми камерами в СВВ условиях без нарушения стехиометрии поверхности эпитаксиальных слоев.

Каждый эффузионный источник состоит из тигля с испаряемым веществом, резистивного нагревателя и экранов для уменьшения тепловых потерь. В качестве материала тигля используется пиролитический нитрид бора, который химически слабо активен вплоть до температур порядка 1500°C. Каждый из источников снабжен вольфрам-рениевой (камера  $A^3B^5$ ) или хромель-алюмелевой термопарой (камера  $A^2B^6$ ) предназначенной для контроля температуры. В качестве источников Se и As используется вентильные источники с высокотемпературным разложителем производства фирмы Veeco (США).

В качестве материалов источников были использованы сверхвысокочистые материалы: элементарные Zn(6N), Se(6N), Cd(6N), Mg(5N), и поликристаллический ZnS(6N), а также As(7N) и Ga(7N) для роста буферных

слоев GaAs ростовой камере  $A^3B^5$ . Выбор соединения ZnS обусловлен трудностями использования элементарной серы в качестве материала источника, так как давление паров S даже при комнатной температуре составляет  $\sim 10^{-6}$  Тор.

## 2.2 Методы *in situ* диагностики процесса роста при МПЭ

Среди средств диагностики следует отметить, высокоразрешающий квадрупольный масс-спектрометр (диапазон измеряемых масс 0-200), обеспечивающий анализ состава остаточной атмосферы. Также масс-спектрометр является удобным средством обнаружения течи в вакуумной системе. Несмотря на то, что масс-спектрометр установлен в КПХ, его чувствительности оказывается достаточно и для анализа остаточной атмосферы и для поиска течи во всех камерах, включая камеры роста соединений  $A^2B^6$  и  $A^3B^5$ .

Ионизационный манометр Баярда-Альперта, расположенный в ростовой камере  $A^2B^6$ , позволяет измерять эквивалентное давление пучка (ЭДП) в падающих потоках от источников базовых элементов в ростовом положении подложки как непосредственно перед началом эпитаксии, так и при остановках роста. Следует отметить, что относительная чувствительность ионного датчика к молекулярным потокам возрастает с увеличением порядкового номера элемента источника вследствие уменьшения коэффициента ионизации [69]. Например, чувствительность к молекулам  $Se_2$  примерно в 2 раза выше, чем к молекулам  $S_2$ . В свою очередь, чувствительности к потокам атомов Zn и молекул  $Se_2$  близки друг к другу.

Система ДБОЭ, установленная в обеих ростовых камерах, является широко применяемой при МПЭ методикой *in-situ* характеристики поверхности растущего кристалла в режиме реального времени. Первичный электронный луч с энергией 10-30 кэВ, формируемый электронной пушкой, падает на поверхность кристаллической подложки под малыми углами скольжения к поверхности ( $< 2^\circ$ ). Дифракционная картина формируется на фосфорном флуоресцентном экране, смонтированном на противоположной к электронной пушке стороне вакуумной

камеры. Интенсивность любой дифракционной особенности может быть измерена непосредственно на экране с помощью адаптированной CCD-камеры.

Этот метод позволяет контролировать: а) доминирующий (2D или 3D) механизм роста и состояние поверхности эпитаксиального слоя в процессе роста; б) стехиометрию конденсируемой фазы; в) скорость роста и состав эпитаксиального слоя.

Изменения дифракционной картины, обусловленные переходом от реконструкции поверхности, стабилизированной (обогащенной) атомами металлических элементов, к поверхности, стабилизированной атомами металлоидов, или наоборот, свидетельствует о достижении условий, при которых имеет место приблизительное равенство эффективных концентраций атомов хемисорбированных металлических и металлоидных компонентов на поверхности подложки. Необходимо отметить, что система ДБЭО не должна действовать в течение всего процесса роста, так как действие электронного пучка способствует дополнительной десорбции атомов с поверхности растущего слоя, или приводит к электронно-стимулированной адсорбции фоновых примесей (С, О), вызывая тем самым появление локальных неоднородностей состава или макродефектов [70,71].

Использование ДБОЭ позволяет также определять скорость эпитаксиального роста, благодаря осцилляционному характеру изменения интенсивности любой дифракционной особенности, в первую очередь отраженного луча (*specular spot*) при двумерном (2D) послойном механизме роста. Период осцилляций в точности соответствует выращиванию одного монослоя соединения, таким образом, обеспечивая *in situ* контроль толщины выращиваемого слоя на атомарном уровне. Точная форма и фаза осцилляций зависят от условий дифракции, максимумы соответствуют завершению образования полного монослоя только в ограниченном диапазоне условий, при которых механизм рассеяния первичного луча на ступенях роста является доминирующим. В целом, осцилляции соответствуют периодическому изменению плотности ступеней, образующихся при случайной хемосорбции относительно

слабо подвижных адатомов на поверхности роста, с их последующим разрастанием и коалесценцией с образованием монослоя соединения. Интенсивность отраженного пучка максимальна в случае гладкой поверхности (минимальная плотность ступеней) и минимальна при половинном заполнении поверхности (максимальная плотность ступеней). При высоких температурах роста адатомы более подвижны и рост идет по механизму достраивания ступеней, образующих вицинальные плоскости, при этом заметного изменения морфологии поверхности в процессе выращивания монослоя не происходит, и осцилляции практически не наблюдаются.

### **2.3. Особенности контроля температуры при МПЭ соединений $A^2B^6$**

Контроль ростовой температуры подложки при МПЭ является крайне важным моментом, особенно в случае эпитаксии серосодержащих твердых растворов ( $ZnSSe$ ,  $ZnMgSSe$ ), в котором состав осаждаемого слоя определяется в первую очередь температурой роста [72]. Погрешность в определении температуры роста всего лишь в  $\sim 4^\circ C$  приводит к изменению содержания серы в эпитаксиальных слоях на  $\sim 1\%$ . Управление и контроль температуры подложки в ростовых камерах установки SemiTEq STE3526 осуществляется с помощью термопары, не находящейся в контакте с держателем подложки, посредством задания значения температурного датчика или значения мощности, подаваемой на резистивный нагревательный элемент. Использование радиационного нагрева подложки и безприклеечного крепления подложек к держателю, существенно усложняет измерение и контроль истинной температуры подложки в процессе эпитаксии, поскольку отсутствует прямой контакт между термопарой и подложкой. В связи с этим необходима методика надежного определения истинной температуры подложки и контроля ее относительного изменения в процессе роста при радиационном нагреве.

Для обеспечения воспроизводимости задания температуры подложки были измерены зависимости температуры, измеряемой по показаниям термопары ( $T_{тп}$ ),

от мощности, подаваемой на нагреватель подложки  $P_{\text{п}}$ , и сопоставлены с данными измерений посредством ИК-пирометра ( $T_{\text{ИК}}$ ) интервале 500-600°C (для ростовой камеры  $A^3B^5$ )(рисунок 2.2).

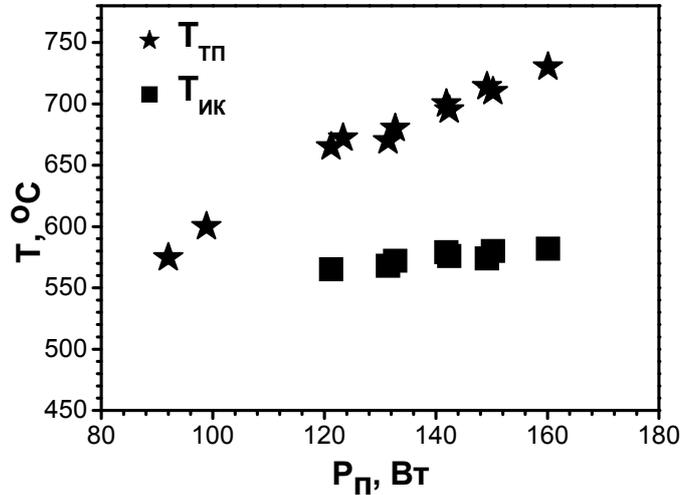


Рисунок 2.2 - График зависимости температуры подложки от мощности, подаваемой на нагреватель подложки, в рабочем диапазоне температур для камеры роста соединений  $A^3B^5$ .

Для определения истинной температуры подложки  $T_{\text{п}}$  производилась калибровка показаний ИК-пирометра по соответствию измеренного значения известной характерной температуре физического процесса на поверхности подложки. Для высоких температур роста полупроводниковых соединений  $A^3B^5$  в качестве такой точки была выбрана  $T_{\text{п}} \sim 580^\circ\text{C}$ , соответствующая началу слета окисла с поверхности GaAs в процессе отжига подложки, наблюдаемому по изменению реконструкции картины ДБЭО. Это позволило построить зависимость истинной температуры подложки от мощности, подаваемой на нагреватель в температурном диапазоне 550-580°C. Следует отметить, что использование стандартного оптического ИК-пирометра в области низких температур (200-350°C), подходящих для роста полупроводниковых соединений  $A^2B^6$ , затруднительно вследствие необходимости использования сапфирового вакуумного окна для больших длин волн ИК излучения, применяемых для регистрации температуры в данном диапазоне, а также полной прозрачности

подложек GaAs и выращиваемых материалов  $A^2B^6$  для данного излучения. Поэтому для построения данной зависимости в области низких температур (250-350°C) использовалась следующая процедура:

1) Экспериментально была определена зависимость показаний термопары ( $T_{тп}$ ) от электрической мощности ( $P_{п}$ ), подаваемой на нагреватель подложки, во всем диапазоне температур (рисунок 2.3).

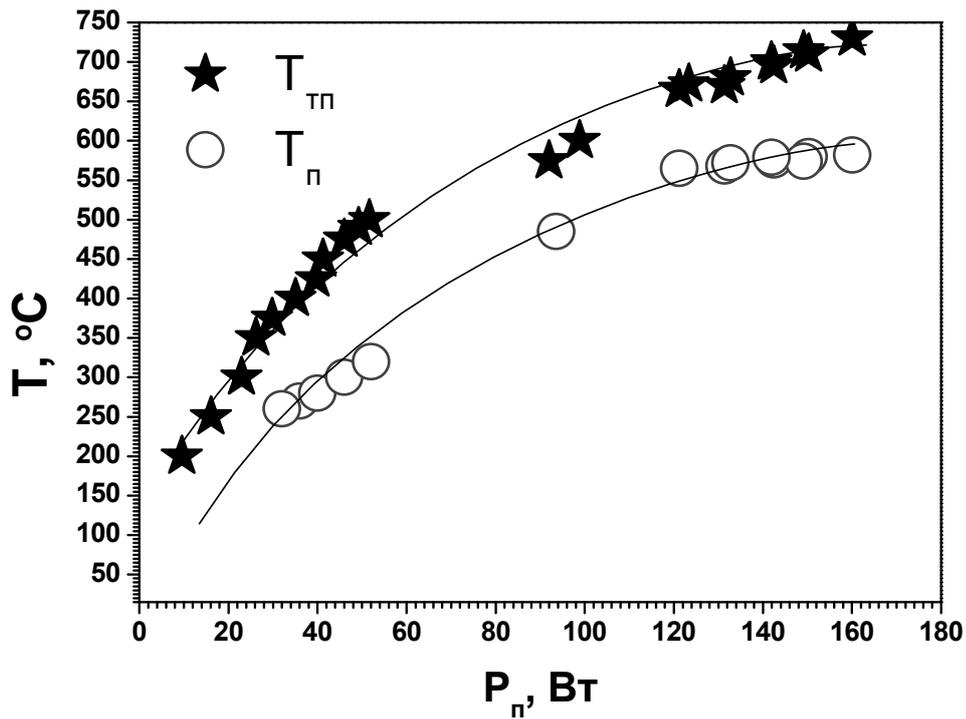


Рисунок 2.3 - График зависимости температуры от мощности, подаваемой на нагреватель подложки, во всем диапазоне температур.

2) При каждом измеренном значении  $T_{тп}$  истинное значение температуры подложки  $T_{п}$  определялась по нахождению условий стехиометрии на поверхности (равенству атомов VI-ой и II-ой групп на поверхности роста) при МПЭ ZnSe. При этом при каждой температуре условия стехиометрии на поверхности соответствовали определенному, ранее определенному соотношению эквивалентных давлений в пучках (ЭДП) Zn и Se, измеренных при помощи ионизационного манометра Байярда-Альперта [72]. Выполнение условия стехиометрии определялось визуально по перестройке картин ДБОЭ

реконструкций поверхности, от стабилизированной атомами селена  $(2 \times 1)\text{Se}$ , к стабилизированной атомами цинка  $c(2 \times 2)\text{Zn}$ .

3) Дополнительным средством контроля температуры служило *ex situ* измерение состава твердого раствора  $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$ , выращенного при различных  $T_{\text{п}}$  в стехиометрических условиях, контролируемых наблюдением ДБЭО реконструкций поверхности как в п.2, при использовании только пучков Se и ZnS. В данном случае использовалась ранее определенная температурная зависимость коэффициента встраивания серы  $\alpha^N_s$ , находящегося в однозначном соответствии с составом слоя  $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$ , выращенного в данных условиях (рисунок 2.4) [72].

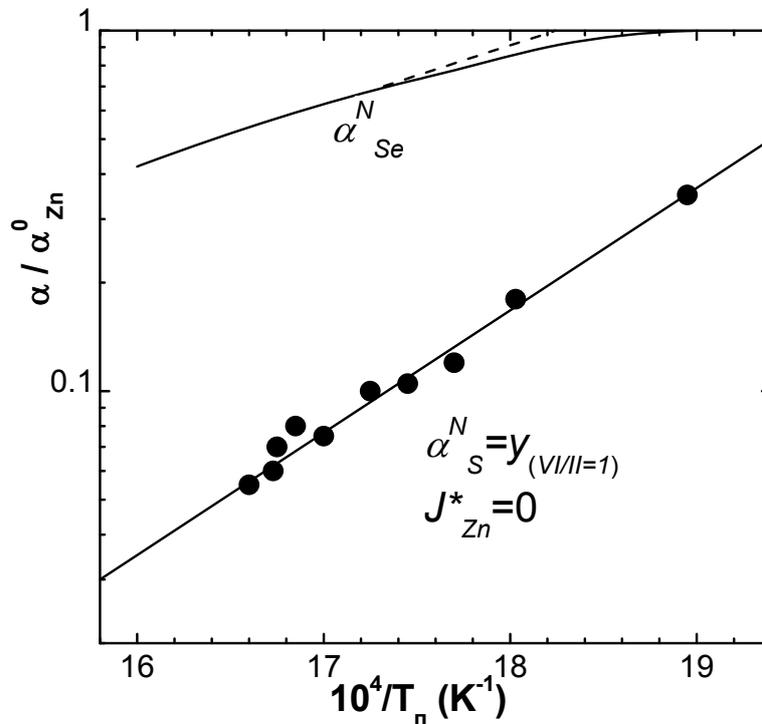


Рисунок 2.4 – температурная зависимость коэффициента встраивания серы.

4) Полученные экспериментальные данные для высоких ( $550\text{-}580^\circ\text{C}$ ) и низких температур ( $250\text{-}300^\circ\text{C}$ ) были аппроксимированы в область средних температур  $350\text{-}500^\circ\text{C}$  (рисунок 2.3).

## 2.4 Методы *ex situ* структурной и оптической характеристики эпитаксиальных слоев и гетероструктур

Для структурной характеристики использовались методы рентгеновской дифрактометрии (РД) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Рентгенодифракционные исследования полученных образцов производились на многофункциональном рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker-AXS, Германия) в трехкристальной схеме. Источником излучения мощностью 6 кВт служила трубка с вращающимся медным анодом ( $\lambda = 0.15406$  нм). В работе исследовались дифракционные кривые, полученные в режиме  $\omega$ - $2\theta$  сканирования в области отражения (004) GaAs. Составы твердых растворов, а также периоды сверхрешеток определялись с помощью моделирования дифракционных кривых в программном пакете «X'Pert Epitaxy» фирмы Philips.

Выращенные структуры были исследованы методом ПЭМ как в геометрии поперечного сечения, так и с поверхности образца на просвечивающем микроскопе Jeol JEM-2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследования готовились по стандартной методике механического утонения с последующим травлением ионами  $Ag^+$  с помощью установки Gatan 691 PIPS. Также были выполнены исследования методами ПЭМ высокого разрешения и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с регистрацией высокоугловых прошедших электронов на электронном микроскопе FEI Titan 80-300 (ускоряющее напряжение 300 кВ) (Университет Notre Dame, США). В этом случае подготовка образцов осуществлялась с помощью травления фокусируемым ионным пучком на установке FEI Helios SEM/FIB.

Так как исследуемые в настоящей работе гетероструктуры с КТ CdSe излучают в видимом спектральном диапазоне, контроль плотности дефектов, ответственных за центры безызлучательной рекомбинации осуществлялся с помощью метода люминесцентной микроскопии (ЛМ) (люминесцентный микроскоп ЛЮМАМ ПМ-11, возбуждение микро ФЛ с помощью УФ излучения ртутной лампы) [81]. Дефекты проявляются на ЛМ снимках в виде длинных

черных линий (дислокации несоответствия) и черных точек или сдвоенных черных точек (дефекты упаковки). Контроль определенной по снимкам ЛМ плотности дефектов упаковки осуществлялся с помощью методики подсчета ямок травления. Селективное травление выращенных образцов осуществлялось в HCl в течении 30 секунд при  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

Для оптической характеристики был использован методы фотолюминесценции (ФЛ). Спектры ФЛ структур измерялись при температурах 77К и 300К. В качестве источников возбуждения применялись непрерывный He-Cd лазер с длиной волны излучения 325 нм и твердотельный лазер «Cube» с длиной волны 404 нм фирмы Coherent. Детектирование спектров ФЛ осуществлялось с помощью CCD камеры с использованием стандартной методики «lock-in». Все исследования лазерных характеристик гетероструктур при оптической накачке проводились при комнатной температуре в поперечной геометрии возбуждения без нанесения отражающих покрытий на грани кристалла и просветляющего покрытия на возбуждаемую поверхность. Для накачки использовалось излучение импульсного  $\text{N}_2$ -лазера (длина волны излучения = 337.1 нм, длительность импульса 10 нс, частота до 1 кГц), сфокусированное в полосу шириной 200 мкм.

## **2.5. Формирование когерентного гетеровалентного интерфейса $\text{A}^2\text{B}^6/\text{A}^3\text{B}^5$ с низкой плотностью протяженных дефектов ( $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$ ) для лазерных гетероструктур и многопереходных гибридных солнечных элементов**

МПЭ широкозонных полупроводниковых соединений  $\text{A}^2\text{B}^6$  характеризуется целым рядом особенностей, которые необходимо учитывать при выращивании полупроводниковых гетероструктур на их основе. В силу большей степени ионности ковалентной связи соединения на основе ZnSe характеризуются менее прочной кристаллической решеткой по сравнению с полупроводниковыми соединениями  $\text{A}^3\text{B}^5$  и имеют меньшую пороговую энергию образования

протяженных и точечных дефектов. Из-за различия химического состава и типа химической связи эпитаксиального слоя  $A^2B^6$  (ZnSe) и материала подложки  $A^3B^5$  (GaAs), на которой он обычно выращивается, необходимо уделять повышенное внимание формированию структурно совершенного гетеровалентного интерфейса ZnSe/GaAs на начальной стадии эпитаксиального роста. Именно на начальной стадии возможна генерация большой плотности дефектов упаковки (ДУ) и прорастающих дислокаций (ПД) [73], которые наряду с точечными дефектами считаются основной причиной деградации лазерных структур [74,75]. Сами по себе ДУ не являются центрами безызлучательной рекомбинации, однако таковыми являются оборванные связи ограничивающих их и генерируемых ими дислокаций [76]. Известно, что именно условия формирования гетероинтерфейса  $A^2B^6$ /GaAs оказывают определяющее влияние на плотность ДУ в лазерных гетероструктурах.

Проблемы оптимизации гетероинтерфейса  $A^2B^6$ /GaAs(001) и начальной фазы гетероэпитаксии достаточно интенсивно исследовались в мире в 90-х годах при разработке технологии зеленых ЛД на основе ZnSe. Было установлено что, наиболее важным условием снижения количества дефектов, зарождающихся на гетеровалентном интерфейсе ZnSe/GaAs, является осаждение буферного эпитаксиального слоя GaAs [77], выращиваемого в отдельной  $A^3B^5$  камере МПЭ и передаваемого в камеру МПЭ соединений  $A^2B^6$  через СВВ трубопровод. В дальнейшем было установлено, что на плотность ДУ влияют два основных фактора: реконструкция поверхности буферного слоя GaAs (001) и условия инициации роста гетероинтерфейса. Тем не менее, на момент начала диссертационной работы отсутствовала воспроизводимая методика формирования интерфейса  $A^2B^6$ /GaAs с плотностью ДУ на уровне  $10^4 \text{ см}^{-2}$ .

Некоторые авторы отмечали важность экспозиции начальной ростовой поверхности GaAs (001) потоку Zn перед эпитаксиальным ростом ZnSe для того, чтобы исключить взаимодействие Se с Ga, приводящее к формированию кристаллитов  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . В работе [78], было предположено, что предэкспозиция Zn необходима для формирования нейтрального интерфейса ZnSe/GaAs, а также для

удаления избыточных атомов As и получения «чистой»  $(2 \times 4)$ As реконструкции поверхности буферного слоя GaAs. В литературе отмечалось, что оптимальная реконструкция предэпитаксиальной поверхности GaAs (001) может быть как  $(2 \times 1)$  As-стабилизированная, так и  $(4 \times 4)$  As-стабилизированная [79,80]. Были однако работы, в которых предпочтение отдавалось началу гетероэпитаксиального роста  $A^2B^6$  в Se-обогащенных условиях с целью снижения плотности ДУ по сравнению с Zn-стабилизированными условиями [81]. Также сообщалось о важности начала эпитаксиального роста ZnSe на GaAs в режиме эпитаксии с повышенной миграцией (ЭПМ) атомов для снижения плотности протяженных дефектов [82,83]. Метод ЭПМ является модификацией метода МПЭ с тем отличием, что рост осуществляется путем попеременного открытия заслонок источников II и VI группы (в случае ZnSe – Zn и Se). Это позволяет существенно повысить время миграции атомов одного сорта по поверхности и тем самым повысить совершенство структуры, поскольку у атомов появляется больше возможностей занять наиболее стабильную позицию в кристаллической решетке, характеризующуюся минимумом энергии. Подробно особенности ЭПМ ZnSe были исследованы J.M. Gaines et al. [82]. Стоит отметить, что при ЭПМ наблюдается сильная температурная зависимость максимальной толщины слоя, осаждаемого за один цикл. При увеличении  $T_S$  толщина слоя становится меньше, что объясняется увеличением числа десорбируемых с поверхности роста атомов, и для ZnSe  $t_{ЭПМ}^{np}$  составляет  $\sim 1$  МС при  $T_S \sim 200^\circ\text{C}$  и 0.5 МС при  $T_S \sim 280^\circ\text{C}$  [82].

Методы формирования низкодефектного гетеровалентного интерфейса ZnSe/GaAs были во многом систематизированы в работах [84, 85]. Было показано, что лишь две процедуры начальной стадии гетероэпитаксии ZnSe/GaAs могут приводить к плотности ДУ на уровне  $10^4 \text{ см}^{-2}$ . Эти процедуры следующие:

- (i) Введение сверхтонкого ( $\sim 2$ -нм толщины) буферного слоя ZnSe, осаждаемого в условиях сильного обогащения поверхности роста селеном (отношение эквивалентных давлений в пучке  $P_{\text{Se}}/P_{\text{Zn}}$  - ЭДП  $\sim 10$ )
- (ii) Предэкспозиция поверхности GaAs в потоке Zn с последующим выращиванием буферного слоя ZnSe в режиме низкотемпературной

( $T_S \sim 200-210^\circ\text{C}$ ) ЭПМ [82] с временем осаждения  $\sim 3\text{с}$  для каждого элемента (Zn или Se).

Важно, что на состояние поверхности буферного слоя GaAs в камере роста соединений  $A^2B^6$  в процессе увеличения  $T_S$  до рабочего значения (температуры роста) может оказывать влияние и состав остаточной атмосферы в камере. В частности, при небольшом остаточном давлении Se в камере роста реконструкция поверхности GaAs  $(2 \times 4)\text{As}$  трансформируется в  $(2 \times 1)$ , типичную для Se-стабилизированной поверхности, т.е. наблюдается “декорирование” эпитаксиальной поверхности GaAs атомами Se, что может приводить к появлению стадии 3D-роста на начальном этапе гетероэпитаксии и формированию дефектов упаковки на гетерогранице GaAs/ZnSe. Поэтому необходимым конструктивным элементом камеры роста соединений  $A^2B^6$  является наличие главной заслонки для защиты поверхности GaAs от возможных загрязнений остаточными потоками молекул VI группы (Se, а главным образом S [86]). Подъем температуры подложки до рабочего значения необходимо проводить при закрытых главной и индивидуальных заслонках источников серы и селена, а также при закрытом клапане источника селена с высокотемпературным разложителем.

В процессе выполнения настоящей работы был разработан комплексный подход для получения методом МПЭ лазерных гетероструктур  $A^2B^6/\text{GaAs}$  с низкой плотностью протяженных дефектов ( $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-2}$ ) включающий в себя следующие шаги [А3]:

- Выращивание буферного слоя GaAs в отдельной камере МПЭ соединений  $A^3B^5$ ;
- Передача посредством сверхвысоковакуумного канала подложки с буферным слоем между ростовыми камерами соединений  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$ ;
- Поддержание реконструкции поверхности  $(2 \times 4)\text{As}$  буферного слоя GaAs до начала процедуры инициации гетероэпитаксиального роста ZnSe/GaAs;
- Использование главной заслонки в камере роста соединений  $A^2B^6$  для защиты поверхности выращенного буферного слоя GaAs от загрязнений

элементами VI-ой группы (S, Se) непосредственно до начала процедуры инициации роста ZnSe/GaAs.

- Использование селенового источника с высокотемпературным разложителем и клапаном, чтобы избежать неконтролируемого загрязнения поверхности  $(2 \times 4)\text{As}$  буферного слоя GaAs в процессе повышения температуры подложки до рабочего значения;
- Немаловажным фактором является снижение температуры источника ZnS на  $\sim 200^\circ\text{C}$  меньше рабочего значения, необходимого для роста слоёв Zn(Mg)SSe [86] с момента передачи буферного слоя GaAs в камеру  $\text{A}^2\text{B}^6$  вплоть до завершения ЭПМ роста нуклеационного 10 нм слоя ZnSe.
- И наконец, оптимизированная процедура начальной стадии гетероэпитаксиального роста ZnSe/GaAs

В настоящей работе использование оптимизированной процедуры формирования гетеровалентного интерфейса ZnSe/GaAs позволило снизить плотность дефектов, возникающих на гетерогранице  $\text{A}^3\text{B}^5/\text{A}^2\text{B}^6$  до уровня  $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Контроль плотности дефектов осуществлялся с помощью метода ЛМ (люминесцентный микроскоп ЛЮМАМ ПМ-11).

На рисунке 2.5 представлены микрофотографии с поверхности образца, полученные с помощью ФЛ микроскопа ЛЮМАМ ПМ-11, демонстрирующие различную плотность дефектов в лазерных гетероструктурах  $\text{A}^2\text{B}^6$ , выращенных на буферных слоях GaAs с реконструкцией поверхности  $(2 \times 4)\text{As}$  в зависимости от технологических параметров начальной стадии гетероэпитаксиального роста. Минимальное количество дефектов упаковки (видимых на фотографиях в виде сдвоенных пятен - двойников) на гетеровалентном интерфейсе ( $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$ ) было получено при инициации в режиме ЭПМ при  $T_s \sim 210^\circ\text{C}$  и снижении температуры эффузионного источника ZnS на  $200^\circ\text{C}$  относительно рабочего значения (для уменьшения влияния остаточного потока S на формирование гетероинтерфейса ZnSe/GaAs) до процедуры передачи буферного слоя GaAs с реконструкцией  $(2 \times 4)\text{As}$  в камеру роста соединений  $\text{A}^2\text{B}^6$  (рисунок 2.5с).

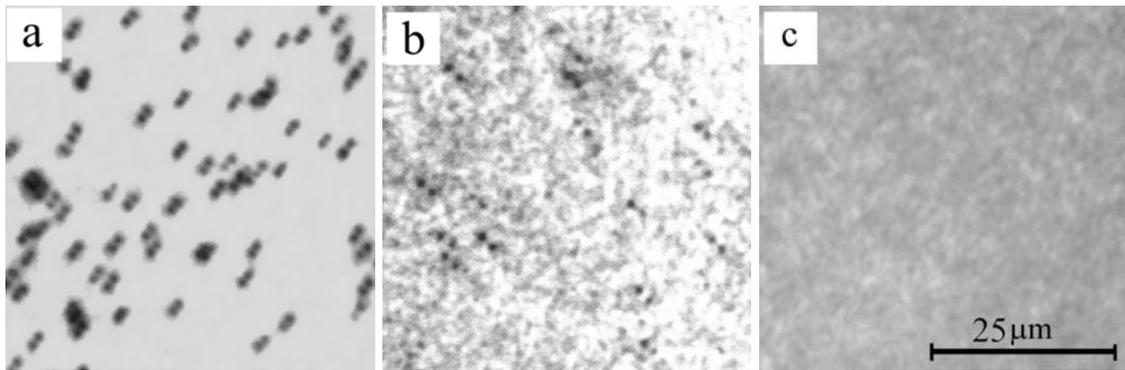


Рисунок 2.5 – ФЛМ-изображения с поверхности образца гетероструктур на основе полупроводников  $A^2B^6$  при различных режимах начальной стадии формирования гетеровалентного интерфейса GaAs/ZnSe: а) МПЭ при  $T_s=270^\circ\text{C}$ , плотность ДУ –  $10^6 \text{ см}^{-2}$ , в) ЭПМ при  $T_s=210^\circ\text{C}$ , плотность ДУ –  $10^5 \text{ см}^{-2}$  с) ЭПМ при  $T_s=210^\circ\text{C}$  и снижении температуры источника ZnS на  $200^\circ\text{C}$  относительного рабочего значения, плотность ДУ –  $10^4 \text{ см}^{-2}$ .

Разработанная технология является также ключевым условием формирования структурно совершенного когерентного гетеровалентного интерфейса Zn(Cd)Se/Ga(In)As при выращивании гетероструктур многопереходных гибридных солнечных элементов, в которых каскады из соединений  $A^2B^6$  выращиваются последовательно и когерентно к каскадам на основе соединений  $A^3B^5$  [A4].

### Глава 3. Разработка технологии и конструкции низкороговых лазерных гетероструктур зеленого спектрального диапазона с КТ CdSe и исследование их внутренних параметров

#### 3.1. Разработка конструкции волновода с переменным показателем преломления на основе полупроводниковых сверхрешеток $A^2B^6$

В результате исследований, выполненных на момент начала данной работы, были определены и оптимизированы основные элементы типовой конструкции нелегированных двойных лазерных ГС ZnMgSSe/ZnCdSe с отдельным ограничением (ДГС PO) и КТ CdSe/ZnSe в активной области, выращиваемых на подложках GaAs (001)[9].

Среди ключевых элементов конструкции можно выделить следующие:

1) Нижний ограничивающий слой четверного твердого раствора  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$  с толщиной не менее 1 мкм и шириной запрещенной зоны  $\sim 3$  эВ (77К), который необходим для предотвращения распространения оптической моды в подложку GaAs, так как в подложке возможно поглощение значительной доли коротковолнового лазерного излучения. При этом состав  $(x,y)$  слоя твердого раствора  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$  подбирается таким образом, чтобы обеспечить решеточное согласование с подложкой GaAs (001) при комнатной температуре. Это заставляет задавать несколько увеличенный параметр решетки  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$  ( $\Delta a/a \sim 3 \cdot 10^{-4}$ ) при температуре эпитаксии вследствие разницы коэффициентов температурного расширения  $A^2B^6$  и GaAs. Оптимальные составы четверных слоев ZnMgSSe составляют  $Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.15}Se_{0.85}$  ( $E_g=2.86$  эВ при 300К) и  $Zn_{0.88}Mg_{0.12}S_{0.16}Se_{0.84}$  ( $E_g=2.88$  эВ при 300К).

2) Верхний ограничивающий слой  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$  толщиной 20-100 нм с шириной запрещенной зоны  $\sim 3.0$  эВ (77К), предназначенный главным образом для уменьшения влияния поверхностных состояний на концентрацию неравновесных носителей. При этом необходимо отметить, что увеличение толщины верхнего

ограничивающего слоя  $> 100\text{нм}$  приводит к снижению эффективности оптической накачки.

3) Верхняя и нижняя волноводные СР ZnSSe/ZnSe увеличенной толщины с постоянной эффективной шириной запрещенной зоны, обеспечивающие достаточно высокий фактор оптического ограничения и эффективный транспорт носителей обоих типов по минизонам. При этом толщина верхней СР (SLa) превышает толщину нижней (SLb) формируя асимметричный волновод для того, чтобы обеспечить расположение активной области с КТ CdSe/ZnSe в максимуме распределения фундаментальной моды электромагнитного поля внутри структуры.

4) Активная область, представляющая собой матрицу КЯ ZnSe с одной или несколькими вставками плоскостей КТ CdSe.

В результате оптимизации конструкции выполненной до начала данной работы в лазерных гетероструктурах зеленого спектрального диапазона (500-550 нм) была получена пороговая плотность мощности при оптической накачке  $2.5\text{ кВт/см}^2$ ). Однако, для реализации компактных лазеров на основе гетероструктур  $A^2B^6$  с КТ CdSe/ZnSe необходимо было определить способы дальнейшего снижения пороговой плотности мощности накачки таких гетероструктур до значений менее  $<1\text{ кВт/см}^2$ .

Ранее было показано, что существенное снижение пороговой плотности тока накачки  $<50\text{А/см}^2$  (300К) в лазерных ДГС РО структурах GaAs/AlGaAs с КЯ возможно благодаря использованию волновода с плавным изменением показателя преломления [87]. Улучшение пороговых характеристик в этом случае достигается как в результате увеличения фактора оптического ограничения, так и благодаря улучшенному сбору носителей заряда в активную область. Причем часть волноводных слоев с переменным показателем преломления формировалась в виде СР AlGaAs/GaAs с переменным отношением толщин ям и барьеров.

Реализация волновода с плавным показателем преломления на основе полупроводников группы  $A^2B^6$  в случае тройных твердых растворов (ZnCdSe или ZnSSe) осложнена заметным увеличением рассогласования постоянной решетки

используемых соединений по отношению к подложке GaAs при изменении ширины запрещенной зоны по сравнению с системой AlGaAs. Так попытки реализовать волновод с переменным показателем преломления на основе слоя  $Zn_xCd_{1-x}Se$  методом МПЭ за счет изменения температуры источника Cd [88], оказались безуспешными из-за высокой плотности протяженных дефектов образующихся в результате релаксации сильных напряжений в системе.

Реализация волноводов с переменным показателем преломления на основе четверных твердых растворов  $Zn_xCd_yMg_{1-x-y}Se$  и  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$  на подложках InP и GaAs, соответственно, очень сложна технологически, так как необходимо одновременное координированное изменение потоков нескольких элементов (Cd и Mg или Mg и S) для обеспечения изопериодичности к используемой подложке. При этом даже попытка реализации волновода на подложке InP на основе твердого раствора  $Zn_xCd_yMg_{1-x-y}Se$  с тремя элементами II группы, что технологически проще по сравнению с замещением в металлоидной подрешетке, не позволила получить существенного снижения пороговой мощности при оптической накачке, которая составила  $160 \text{ кВт/см}^2$  [89].

В настоящей работе было предложено реализовать волновод с переменным показателем преломления на основе набора короткопериодных переменнонапряженных СП типа  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}/ZnSe$  и  $ZnS_ySe_{1-y}/ZnSe$  с плавно изменяемыми периодом и отношением толщин ям и барьеров при неизменной концентрации Mg и S в слоях, расположенных по обе стороны от активной области. Использование таких СП обеспечивает возможность плавного снижения ширины запрещенной зоны, причем выращивание лазерных гетероструктур осуществляется в безостановочном режиме без изменения основных параметров технологического процесса МПЭ, таких как температуры подложки и молекулярных источников, что принципиально важно для снижения центров безызлучательной рекомбинации в активной области. Следует отметить, что при условии изопериодичности арсениду галлия твердого раствора  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ , используемого в СП  $ZnMgSSe/ZnSe$ , такие СП неизбежно вносят в лазерную гетероструктуру напряжения растяжения, равно как и активная область

CdSe/ZnSe. При этом сами они испытывают компрессионные напряжения в плоскости (001). Однако надлежащий выбор соотношения толщин ям и барьеров в пользу  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$  ( $\Delta a/a \sim -5.4 \cdot 10^{-3}$ ) в СП  $\text{ZnSSe/ZnSe}$ , расположенных между активной областью и СП  $\text{ZnMgSSe/ZnSe}$ , позволяет обеспечить компенсацию напряжений, вносимых как активной областью, так и градиентными СП  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}/\text{ZnSe}$ . Схематическая зонная диаграмма и профиль напряжений в структурах с градиентным СП волноводом представлен на рисунке 3.1.

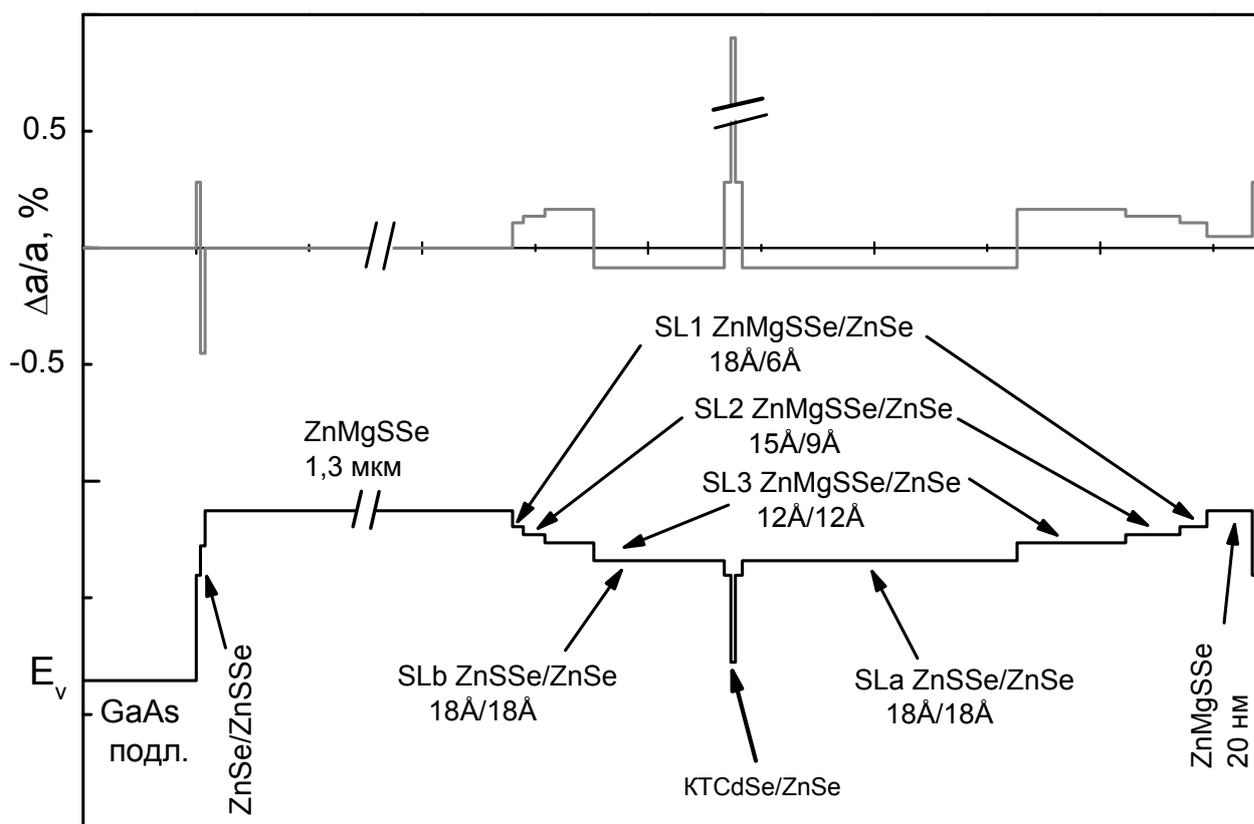


Рисунок 3.1 - Схематический профиль валентной зоны ( $E_v$ ) и среднее рассогласование по постоянной решетки ( $\Delta a/a$ ) относительно подложки GaAs для гетероструктуры с волноводом с переменным показателем преломления и одной вставкой КТ CdSe/ZnSe в активной области.

Таким образом, обеспечивается изопериодичность лазерной гетероструктуры как целого к подложке GaAs, что сильно уменьшает вероятность релаксации упругих напряжений с образованием протяженных дефектов, которые являются

основной причиной деградации лазерных характеристик. Составы четверного и тройного твердых растворов определяются нижним ограничивающим слоем. Следует также отметить, что в этом случае среднее содержание S в CP ZnSSe/ZnSe с постоянной средней  $E_g$  возрастает, что приводит к лучшему дырочному ограничению в активной области. Кроме того, известно, что наличие большого числа интерфейсов увеличивает критическую толщину CP активной области по сравнению с объемным слоем, обладающим таким же рассогласованием по постоянной решетки [90].

Транспортные свойства волновода можно качественно оценить на основании расчетов сопряжения соответствующих минизон в последовательно выращиваемых CP, которые в первом приближении могут быть выполнены в модели бесконечной одномерной CP, в которой выражения для нижней (3.1) и верхней границы (3.2) минизоны записываются следующим образом:

$$\operatorname{tg}\left(a \cdot \sqrt{\frac{m_a \cdot E}{2h^2}}\right) = \sqrt{\frac{(U_0 - E)m_a}{E \cdot m_b}} \cdot \operatorname{th}\left(\frac{k(E) \cdot b}{2}\right), \quad (3.1)$$

$$\operatorname{tg}\left(a \cdot \sqrt{\frac{m_a \cdot E}{2h^2}}\right) = \sqrt{\frac{(U_0 - E)m_a}{E \cdot m_b}} / \operatorname{th}\left(\frac{k(E) \cdot b}{2}\right), \quad (3.2)$$

где  $U_0$  – высота потенциального барьера,  $E$  – энергия,  $m_a$  и  $m_b$  эффективные массы тяжелых дырок в ямах и барьерах, соответственно,  $h$  – постоянная Планка, а  $a$  и  $b$  – толщины ям и барьеров CP, соответственно,  $k(E) = \sqrt{2m_b(U_0 - E)/h^2}$  – волновой вектор. Высота потенциального барьера в CP может быть определена в рамках модели Ван-де-Валле [91]. Так как транспортные свойства CP в первую очередь определяются тяжелыми дырками, как носителями, обладающими наименьшей подвижностью, для обеспечения эффективного транспорта носителей минизоны тяжелых дырок соседних CP должны значительно перекрываться с одновременным снижением эффективной ширины запрещенной зоны для минизоны тяжелых дырок в направлении активной области КТ CdSe.

При расчетах минизон тяжелых дырок в настоящей работе были использованы параметры, приведенные в Таблице 3.1

Таблица 3.1. Параметры CP, использованные для расчёта минизоны тяжелых дырок. Значения эффективных масс взяты из [92].

Тип CP	$U_0$ , мэВ	$m_a/m_0$	$m_b/m_0$
$Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}/ZnSe$	104	0.907	0.82
$ZnS_{0.15}Se_{0.85}/ZnSe$	86	0.916	0.82

На рисунке 3.2 совместно со схематическим профилем изменения валентной зоны изображены результаты расчета минизон тяжелых дырок для набора CP, которые могут быть использованы для реализации волновода с переменным показателем преломления [A5]. В результате расчетов было установлено, что реализация волновода с переменным показателем преломления возможна на основе короткопериодных CP  $ZnMgSSe(d1 \text{ нм})/ZnSe(d2 \text{ нм})$  с изменяемым соотношением толщин  $d1/d2$  и постоянным периодом  $(d1+d2)=2.4 \text{ нм}$  (~8 монослоёв (МС)) в комбинации с используемыми ранее перенно-напряжёнными волноводными CP  $1.8\text{нм}-ZnSSe/1.8 \text{ нм}-ZnSe$  с постоянной эффективной  $E_g$ . Необходимо отметить, что при увеличении периода CP  $ZnMgSSe/ZnSe$  свыше 3.2 нм (~11 МС) возможно существенное снижение ухудшение транспортных характеристик волновода за счет резкого сужения дырочных минизон. Из рисунка 3.2 видно, что плавное снижение эффективной  $E_g$  к активной области в волноводе на основе CP  $ZnMgSSe/ZnSe$  достигается за счет уменьшения толщины барьера  $ZnMgSSe$  при одновременном увеличении толщины ямы  $ZnSe$ , происходящих с сохранением периода. Волноводные CP  $ZnSSe/ZnSe$  с соотношением толщин барьера и ямы  $1.8\text{нм}/1.8\text{нм}$ , расположенные в непосредственной близости от активной области с КТ  $CdSe$ , обладают низшим расположением минизон и при этом демонстрируют хорошие транспортные характеристики при 300К за счет близости минизоны легких и тяжелых дырок.

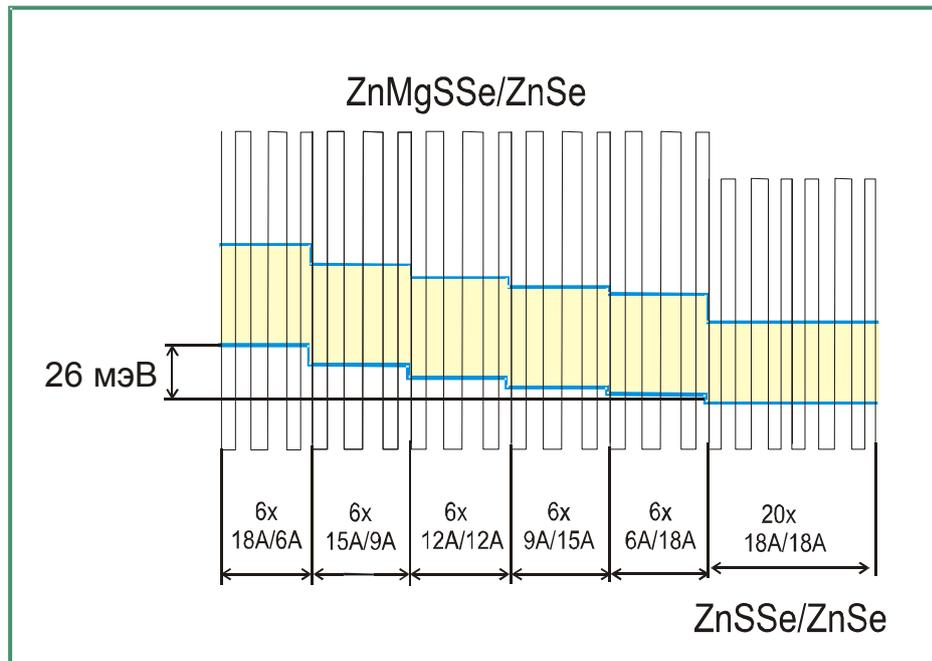


Рисунок 3.2 - Расчетная структура минизоны тяжелых дырок для волноводных CP ZnMgSSe/ZnSe и ZnSSe/ZnSe.

Упростить конструкцию и при этом сохранить хорошее сопряжение минизон в волноводе с переменным показателем преломления можно сократив число различных видов волноводных короткопериодных CP ZnMgSSe/ZnSe до трёх:

$$\text{CP } \{ \text{Zn}_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{S}_{0.16}\text{Se}_{0.84}(18 \text{ \AA})/\text{ZnSe}(6 \text{ \AA}) \},$$

$$\text{CP } \{ \text{Zn}_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{S}_{0.16}\text{Se}_{0.84}(15 \text{ \AA})/\text{ZnSe}(9 \text{ \AA}) \},$$

$$\text{CP } \{ \text{Zn}_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{S}_{0.16}\text{Se}_{0.84}(12 \text{ \AA})/\text{ZnSe}(12 \text{ \AA}) \}.$$

При проектировании лазерной гетероструктуры (конструкции в целом и толщин отдельных функциональных слоев) особенно важным становится расчет распределения фундаментальной моды электромагнитного поля в структуре и определение фактора оптического ограничения. В настоящей работе расчеты выполнялись в приближении плоских волн для TE-поляризации, в модели плоского многослойного волновода (схематическое изображение представлено на рисунке 3.3).

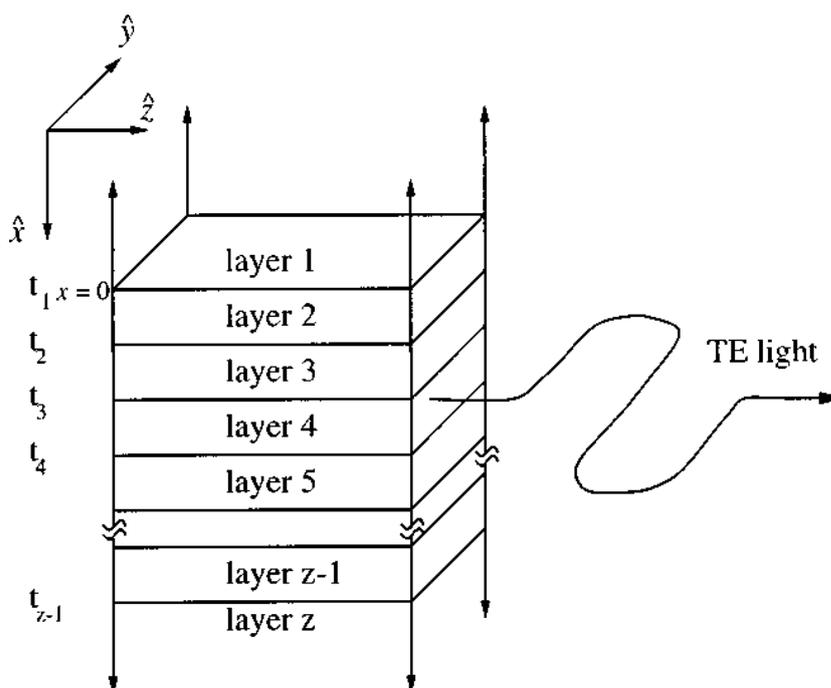


Рисунок 3.3 - Модель многослойного волновода, используемая при расчетах фактора оптического ограничения и коэффициента усиления лазерных гетероструктур.

Для случая продольных оптических ТЕ-мод, распространяющихся в направлении оси Z (осцилляции электрического поля в направлении оси Y), выражение напряженности электрического поля для  $j$ -го слоя имеет вид:

$$E_y(x, z, t) = E_{y,j}(x) \exp[i(\omega t - \beta z)]. \quad (3.3)$$

Решая волновое уравнение использованием численного алгоритма изложенного в [93], получаем уравнение для амплитуды напряженности электрического поля  $E_{y,j}(x)$ :

$$\frac{\partial^2 E_{y,j}(x)}{\partial x^2} - (\beta^2 - k_0^2 \tilde{n}_j^2) E_{y,j}(x) = 0, \quad (3.4)$$

где  $\tilde{n} = n + ik$  – комплексный показатель преломления  $j$ -го слоя,  $k$  – коэффициент экстинкции (погасания). Поглощение имеет место при  $k > 0$ , а усиление при  $k < 0$ .

$\beta = \beta_{re} + i\beta_{im}$  – комплексная константа распространения,  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$  – волновой

вектор в вакууме. По известной величине  $\beta$  можно определить фактор оптического ограничения [94],

$$\Gamma = \frac{\sum_{i=1}^N \int_{x_{ai}}^{x_{bi}} E^2(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} E^2(x) dx}, \quad (3.5)$$

где  $[x_{ai}, x_{bi}]$  – координаты  $i$ -го слоя CdSe. Поскольку коэффициенты поглощения ZnSe, ZnSSe, ZnMgSSe и воздуха для излучаемой длины волны (500-530 нм) на несколько порядков величины меньше, чем поглощение в GaAs, то при расчетах поглощением в этих материалах можно пренебречь.

Как упоминалось ранее, активная область на основе КТ CdSe должна быть расположена в максимуме распределения интенсивности фундаментальной моды электромагнитного поля внутри структуры. В условиях асимметричности расположения волновода в структуре (разная толщина ограничивающих слоев сверху и снизу), положение активной области в волноводе также должно быть асимметрично. Схематический асимметричный профиль изменения валентной зоны ( $E_v$ ) для гетероструктуры с волноводом с переменным показателем преломления и одной вставкой КТ CdSe/ZnSe в активной области представлен на рисунке 3.1. Результаты расчетов фактора оптического ограничения ( $\Gamma$ ) лазерных структур в зависимости от толщин СР, образующих волновод с переменным показателем преломления, проведенные в приближении плоских волн для ТЕ – поляризации, приведены в виде двумерной карты на рисунке 3.4. Рассчитывалось положение активной области, состоящей из вставки КТ CdSe в центре КЯ ZnSe, соответствующее максимальному значению фактора оптического ограничения, приходящемуся на нулевую (фундаментальную) моду. Исходя из проведенных расчетов, оптимизировались толщины всех волноводных СР.

Расчёты показывают, что в случае использования волновода с переменным показателем преломления и одиночной плоскостью квантовых точек CdSe/ZnSe при оптимальном соотношении толщин волноводных СР ожидаемые потери в

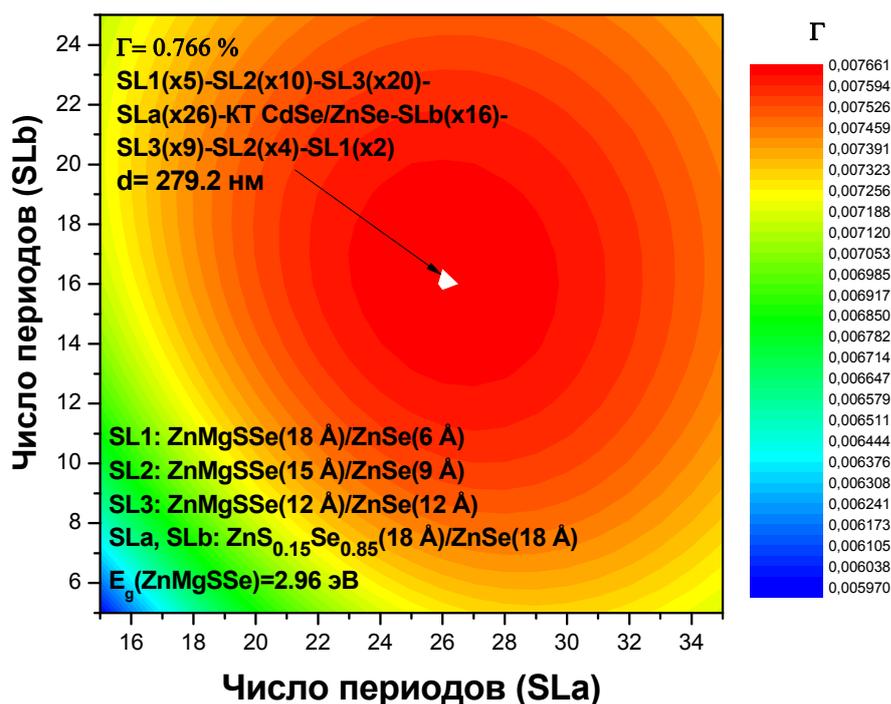


Рисунок 3.4 - Фактор оптического ограничения как функция толщин СР ZnSSe/ZnSe окружающих активную область (SLa и SLb). Значение показателей преломления ZnMgSSe были взяты из работы [95]

подложке могут быть снижены до уровня  $0.012 \text{ см}^{-1}$  (см. рисунок 3.5). При этом фактор  $\Gamma$  составляет  $0.766\%$ . Геометрические параметры оптимизированной структуры с одиночной плоскостью КТ CdSe/ZnSe и асимметричным волноводом с переменным показателем преломления приведены в таблице 3.2.

Дальнейшее уменьшение порога генерации благодаря увеличению фактора оптического ограничения возможно при увеличении числа вставок КТ CdSe/ZnSe в активной области лазерной гетероструктуры. Результаты расчетов удельного фактора оптического ограничения в зависимости от числа вставок КТ приведены на рисунке 3.6.

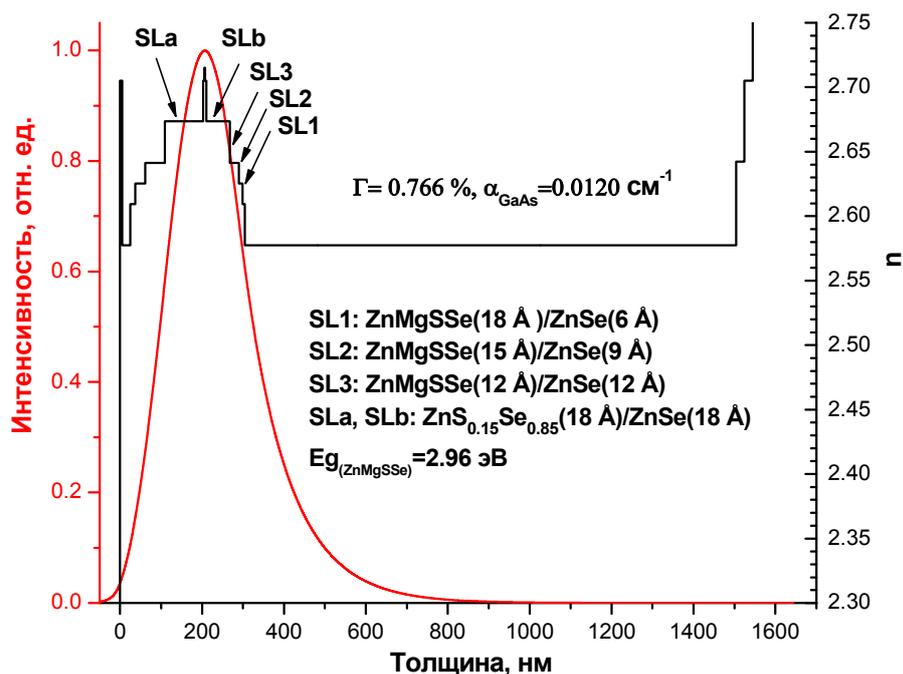


Рисунок 3.5 - Распределение интенсивности фундаментальной моды электромагнитного поля и показатель преломления в оптимизированной лазерной гетероструктуре с волноводом с переменным показателем преломления и одиночной плоскостью КТ CdSe/ZnSe.

Таблица 3.2. Геометрические параметры волноводной области структуры с одиночной плоскостью КТ CdSe/ZnSe.

Нижний СР ВОЛНОВОД	СР $\{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(18 \text{ \AA})/ZnSe(6 \text{ \AA})\}_2$ периода СР $\{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(15 \text{ \AA})/ZnSe(9 \text{ \AA})\}_4$ периода СР $\{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(12 \text{ \AA})/ZnSe(12 \text{ \AA})\}_9$ периодов СР $\{ZnS_{0.15}Se_{0.85}(15 \text{ \AA})/ZnSe(18 \text{ \AA})\}_{16}$ периодов
Активная область	ZnSe(3 нм) - CdSe(2.5-2.8 нм) - ZnSe(3 нм)
Верхний СР ВОЛНОВОД	СР $\{ZnS_{0.15}Se_{0.85}(15 \text{ \AA})/ZnSe(18 \text{ \AA})\}_{26}$ периодов СР $\{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(12 \text{ \AA})/ZnSe(12 \text{ \AA})\}_{20}$ периодов СР $\{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(15 \text{ \AA})/ZnSe(9 \text{ \AA})\}_{10}$ периодов СР $\{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(18 \text{ \AA})/ZnSe(6 \text{ \AA})\}_5$ периодов

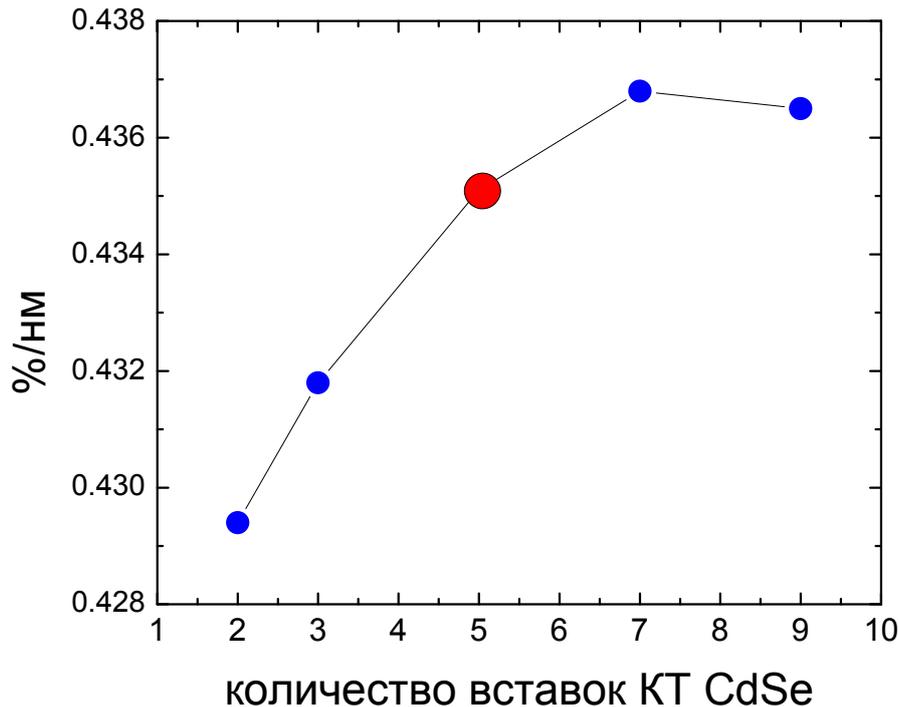


Рисунок 3.6 - Зависимость удельного фактора оптического ограничения от числа вставок КТ CdSe.

Из расчетов видно, что число плоскостей КТ CdSe/ZnSe в активной области необходимо увеличивать, при этом, структура с 5-ю вставками является оптимальной. Свыше 5 вставок КТ CdSe фактор оптического ограничения увеличивается незначительно, но при этом возможна релаксация упругих напряжений в структуре, индуцируемых слоями КТ CdSe ( $\Delta a/a \sim 7\%$ ).

Компенсацию сильных напряжений сжатия в слоях КТ, можно обеспечить как упруго растянутыми волноводными СР ZnS<sub>0.15</sub>Se<sub>0.85</sub>/ZnSe, так и составными туннельно-прозрачными барьерами вида ZnSe-1нм/ZnS<sub>0.15</sub>Se<sub>0.85</sub>-3нм/ZnSe-1нм между отдельными плоскостями КТ, уменьшающими среднее рассогласование периода решетки активной области с подложкой GaAs (см. рисунок 3.7). В случае двух плоскостей КТ CdSe/ZnSe возможно использование и стандартного барьера – слоя ZnSe толщиной  $\sim 5$ нм. Туннельная связь между плоскостями КТ, необходимая для обеспечения однородной накачки всей активной области при условии, что эффективность генерации неравновесных носителей при оптическом

возбуждении с поверхности не одинакова в верхней и нижней частях волновода, реализуется при толщине барьера ZnSe менее 7нм [96].

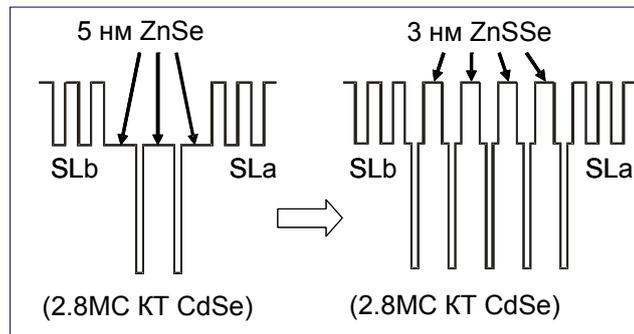


Рисунок 3.7 - Схематическое изображение активной области лазерных гетероструктур для оптической накачки с множественными слоями КТ для двух и пяти плоскостей КТ, соответственно.

Были проведены расчёты конструкции лазерных гетероструктур с волноводом с переменным показателем преломления и несколькими плоскостями (двумя, пятью) КТ CdSe/ZnSe в активной области. Расчёты показывают, что для структуры с варизонным волноводом и двумя плоскостями КТ CdSe/ZnSe при оптимальном соотношении толщин волноводных СР ожидаемые потери в подложке составляют  $0.0118 \text{ см}^{-1}$ , а фактор оптического ограничения  $\Gamma=1.535\%$  (см. рисунок 3.8а). Для структуры с волноводом с переменным показателем преломления и пятью плоскостями КТ CdSe/ZnSe при оптимальном соотношении толщин волноводных СР ожидаемые потери в подложке уменьшаются и составляют  $0.0109 \text{ см}^{-1}$ , а фактор оптического ограничения существенно увеличивается  $\Gamma=3.842\%$  (см. рисунок 3.8b). Соответствующие геометрические параметры волноводных областей (толщины отдельных слоёв волноводных СР и число периодов) для этих структур приведены в таблицах 3.3 (две вставки КТ CdSe) и 3.4 (пять вставок КТ CdSe).

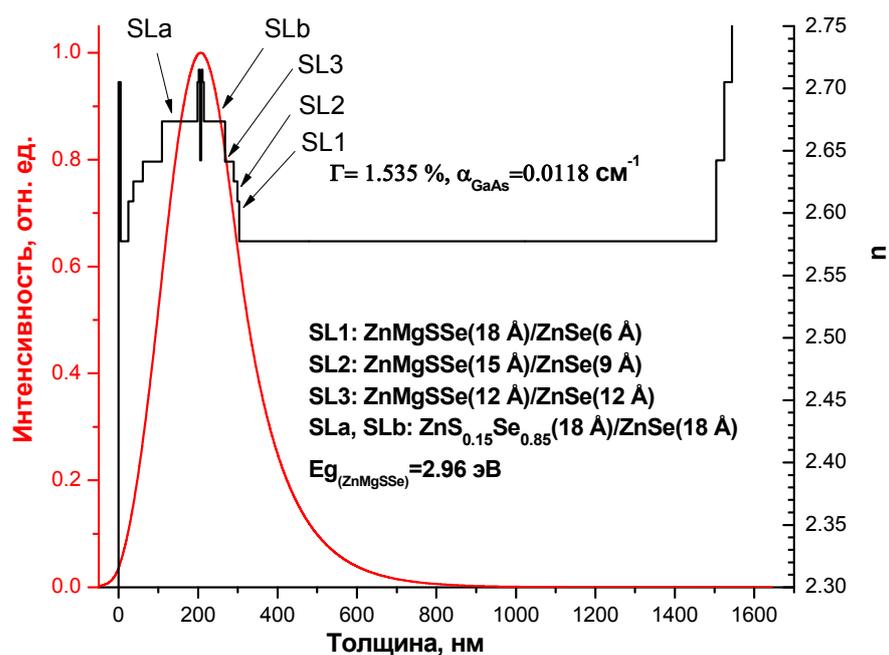
Таблица 3.3. Геометрические параметры волноводной области для лазерной гетероструктуры с двумя плоскостями КТ CdSe/ZnSe в активной области.

Нижний СР ВОЛНОВОД	$CP \{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(18 \text{ \AA})/ZnSe(6 \text{ \AA})\}_2$ периода $CP \{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(15 \text{ \AA})/ZnSe(9 \text{ \AA})\}_4$ периода $CP \{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(12 \text{ \AA})/ZnSe(12 \text{ \AA})\}_9$ периодов $CP \{ZnS_{0.15}Se_{0.85}(15 \text{ \AA})/ZnSe(18 \text{ \AA})\}_{15}$ периодов
Активная область	$ZnSe(3 \text{ нм})$ $\{CdSe(2.5-2.8 \text{ нм})-ZnSe(1 \text{ нм})-ZnS_{0.15}Se_{0.85}(3 \text{ нм})-ZnSe(1 \text{ нм})\}_2$ $ZnSe(3 \text{ нм})$
Верхний СР ВОЛНОВОД	$CP \{ZnS_{0.15}Se_{0.85}(15 \text{ \AA})/ZnSe(18 \text{ \AA})\}_{25}$ периодов $CP \{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(12 \text{ \AA})/ZnSe(12 \text{ \AA})\}_{20}$ периодов $CP \{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(15 \text{ \AA})/ZnSe(9 \text{ \AA})\}_{10}$ периодов $CP \{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(18 \text{ \AA})/ZnSe(6 \text{ \AA})\}_5$ периодов

Таблица 3.4. Геометрические параметры волноводной области для лазерной гетероструктуры с пятью плоскостями КТ CdSe/ZnSe в активной области.

Нижний СР ВОЛНОВОД	$CP \{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(18 \text{ \AA})/ZnSe(6 \text{ \AA})\}_2$ периода $CP \{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(15 \text{ \AA})/ZnSe(9 \text{ \AA})\}_4$ периода $CP \{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(12 \text{ \AA})/ZnSe(12 \text{ \AA})\}_9$ периодов $CP \{ZnS_{0.15}Se_{0.85}(15 \text{ \AA})/ZnSe(18 \text{ \AA})\}_{12}$ периодов
Активная область	$ZnSe(3 \text{ нм})$ $\{CdSe(2.5-2.8 \text{ нм})-ZnSe(1 \text{ нм})-ZnS_{0.15}Se_{0.85}(3 \text{ нм})-ZnSe(1 \text{ нм})\}_5$ $ZnSe(3 \text{ нм})$
Верхний СР ВОЛНОВОД	$CP \{ZnS_{0.15}Se_{0.85}(15 \text{ \AA})/ZnSe(18 \text{ \AA})\}_{22}$ периодов $CP \{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(12 \text{ \AA})/ZnSe(12 \text{ \AA})\}_{20}$ периодов $CP \{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(15 \text{ \AA})/ZnSe(9 \text{ \AA})\}_{10}$ периодов $CP \{Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}(18 \text{ \AA})/ZnSe(6 \text{ \AA})\}_5$ периодов

a)



b)

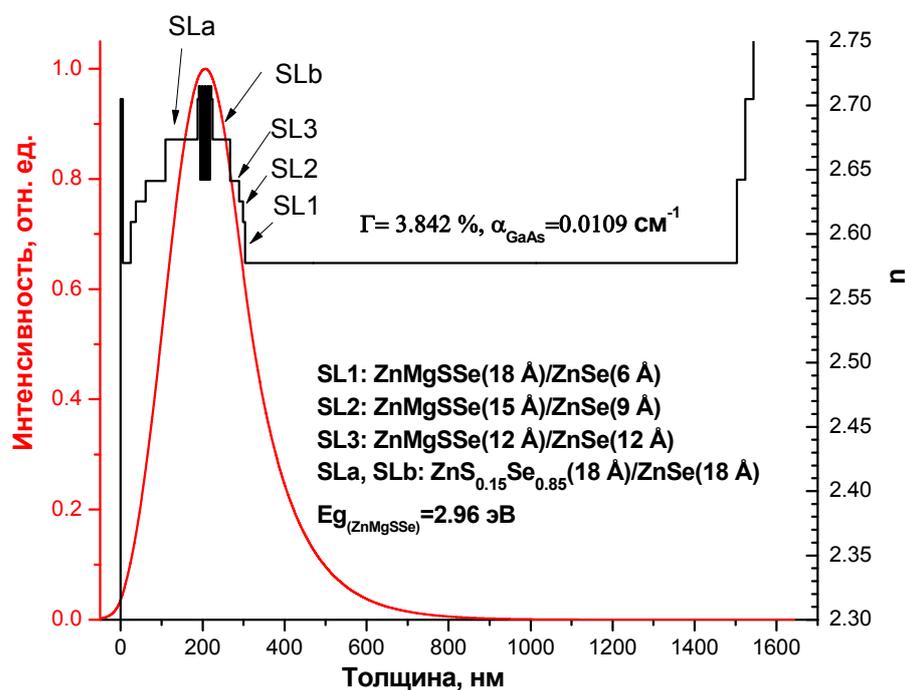


Рисунок 3.8 - Распределение интенсивности фундаментальной моды электромагнитного поля и показатель преломления в лазерных гетероструктурах с волноводом с переменным показателем преломления и двумя (а) и пятью (б) плоскостями КТ CdSe/ZnSe в активной области.

### 3.2. МПЭ рост и исследование структурных и оптических характеристик лазерных гетероструктур $A^2B^6/GaAs$ с волноводом с переменным показателем преломления оптимизированной конструкции

Теоретические расчеты сопряжения минизон в волноводе и фактора оптического ограничения позволили определить параметры оптимальной конструкции лазерных гетероструктур  $A^2B^6/GaAs$  с волноводом с переменным показателем преломления. При этом активная область таких гетероструктур может содержать одну или несколько плоскостей самоформирующихся КТ CdSe/ZnSe с номинальной толщиной 2.8-3.0 моноатомных слоев ( $\sim 1$  нм), которые должны быть расположены в максимуме оптической моды волновода.

На основании расчетов, проведенных в предыдущем параграфе, методом МПЭ была выращена серия лазерных ГС с волноводом с переменным показателем преломления, содержащих одну или несколько (2 и 5) вставок КТ CdSe/ZnSe в активной области.

Все структуры выращивались псевдоморфно на подложках GaAs (001) при  $T_S=290^\circ\text{C}$  и включали в себя верхний и нижний ограничивающие слои  $Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}$  с толщинами 20 нм и 1.3 мкм, соответственно, активную область с одной или несколькими плоскостями КТ CdSe/ZnSe, окруженную волноводом с переменным показателем преломления оптимизированной конструкции (таблицы 3.2, 3.3, 3.4). Одна из гетероструктур (#LN1) была выращена со стандартным волноводом (с постоянным показателем преломления, постоянной эффективной  $E_g$ ) на основе короткопериодных СР  $ZnS_ySe_{1-y}/ZnSe$ . Конструкция ГС #LN1 была аналогична конструкции гетероструктуры которая продемонстрировала пороговую плотность мощности при оптической накачке  $2.5$  кВт/см<sup>2</sup> [9]. Дополнительно одна из ГС (#LN7) была модулировано легирована хлором (с использованием  $ZnCl_2$ ) ( $n\sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>). В этом случае было произведено модулированное донорное легирование приграничных областей волноводных и ограничивающих слоев ( $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ) лазерной гетероструктуры в предположении, что увеличение концентрации равновесных электронов,

собираемых в активную область лазерных гетероструктур, приведет к увеличению вероятности рекомбинации при низких уровнях возбуждения. Это также может способствовать снижению порога лазерной генерации [97].

КТ CdSe в активной области лазерных гетероструктур были сформированы как в режиме стандартной МПЭ, так и в режиме ЭПМ, при которой поверхность роста попеременно экспонировалась потоками элементов Cd и Se. В случае КТ CdSe достоинства метода ЭПМ, связанные с условиями более интенсивной поверхностной миграции атомов, проявляются, в частности, в меньшей шероховатости интерфейсов и меньшей флуктуации размеров CdSe-содержащих островков – КТ, в реализации их одномодального распределения по размерам [98]. В таблице 3.5 приведены конструкции исследованных лазерных ГС и основные оптические параметры, измеренные методом ФЛ при двух температурах.

Исследования ФЛ свойств лазерных ГС были проведены как при комнатной температуре (300 К) так и температуре жидкого азота (77 К). На рисунке 3.9 приведены спектры ФЛ для гетероструктур #LN1, #LN3. В низкотемпературных спектрах доминирует пик, связанный с излучением из КТ CdSe при этом его максимум лежит в зеленом спектральном диапазоне. Также отчетливо различимы линии, связанные с излучением из ограничивающих слоев  $Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}$  (линия  $\sim 3$  эВ) и СР ZnMgSSe/ZnSe (три линии  $\sim 2.89-2.91$  эВ) и Zn  $S_{0.15}Se_{0.85}/ZnSe$  (одна линия  $\sim 2.82-2.84$  эВ), образующих волновод с переменным показателем преломления. При повышении температуры до  $T=300K$  в спектрах по-прежнему доминирует пик в зеленой области спектра, связанный с излучением из КТ CdSe, в то время как особенности, связанные с излучением из волноводных СР имеют на  $\sim 3$  порядка меньшую интенсивность, косвенно подтверждая эффективный термически активированный транспорт носителей, в первую очередь, дырок, в активную область [99]. Качественно судить об эффективности транспорта носителей можно по отношению интенсивности пиков от волноводных СР и КТ. Кроме того, тот факт, что интенсивность ФЛ пиков от различных СР

пропорционально возрастает с увеличением их толщины, свидетельствует об отсутствии потенциальных барьеров для транспорта носителей на их границах.

Таблица 3.5. Структурные и ФЛ параметры лазерных ГС с волноводом с переменным показателем преломления и плоскостями КТ CdSe/ZnSe.

№	Активная область	Конструкция волновода	Длина волны излучения 77К/300К, нм	Отношение интегральных интенсивностей ФЛ $J_{\text{QD}(77\text{К})}/J_{\text{QD}(300\text{К})}$
#LH1	5xКТ CdSe/ZnSe (МПЭ)	Асимметричный волновод ZnSSe/ZnSe	531/544	3.3
#LH2	5xКТ CdSe/ZnSe (МПЭ)	Асимметричный волновод с переменным показателем преломления	528/539	5.8
#LH3	2xКТ CdSe/ZnSe (МПЭ)	Асимметричный волновод с переменным показателем преломления	530/535	3.9
#LH4	2xКТ CdSe/ZnSe (МПЭ)	Асимметричный волновод с переменным показателем преломления	536/543	4.5
#LH5	1xКТ CdSe/ZnSe (МПЭ)	Асимметричный волновод с переменным показателем преломления	530/544	2.3
#LH6	1xКТ CdSe/ZnSe (МПЭ)	Асимметричный волновод с переменным показателем преломления	532/540	3.7
#LH7	1xКТ CdSe/ZnSe (ЭПМ)	Асимметричный волновод с переменным показателем преломления (n-легирование)	515/525	4.0

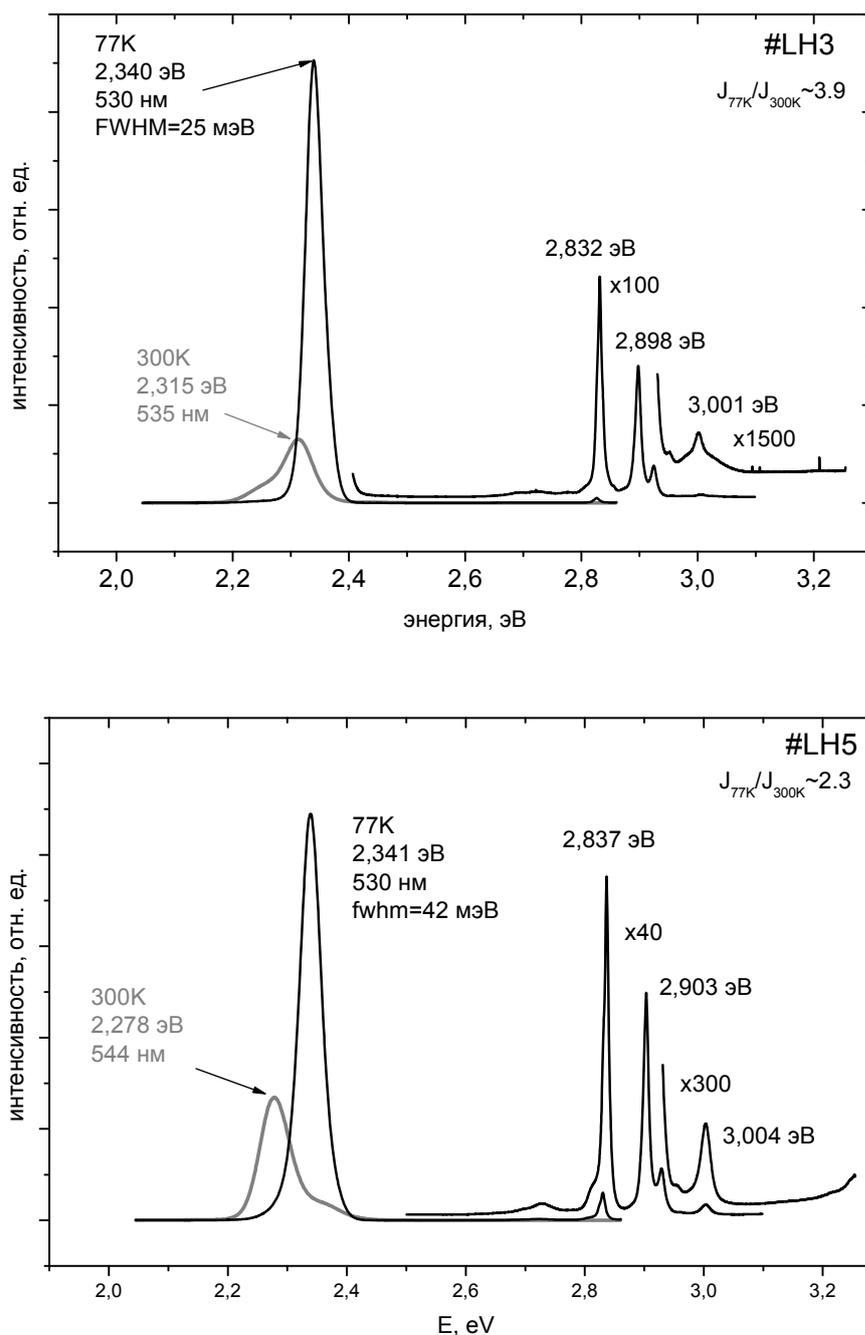


Рисунок 3.9 - Спектры ФЛ лазерных гетероструктур #LH3 и #LH5 при 77К и 300К.

Еще одним важным параметром, характеризующим оптическое качество лазерных гетероструктур, является отношение интегральной интенсивности ФЛ из КТ при переходе от азотной (77К) к комнатной (300К) температуре (Таблица 3.5). В предположении, что процессы безызлучательной рекомбинации в существенной степени подавлены при низких температурах значение

$I(300\text{K})/I(77\text{K})$  дает оценку внутренней квантовой эффективности ( $\eta_i$ ). При низкой интенсивности накачки, используемой в измерениях ФЛ,  $\eta_i$  для исследуемых структур варьируется от 17 до 43%. При увеличении интенсивности накачки в лазерных экспериментах это значение может только возрастать за счет насыщения каналов безызлучательной рекомбинации.

Плотность протяженных дефектов в лазерных гетероструктурах оценивалась как с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), так и с помощью методики ЛМ. Микрофотография с поверхности структуры, полученная методом ЛМ для одной из гетероструктур #LN6 приведена на рисунке 3.10(а). На снимке полностью отсутствуют дислокационные линии, что свидетельствует о высоком кристаллическом совершенстве, которого удалось добиться благодаря хорошему согласованию постоянной решетки толстого ограничивающего слоя ZnMgSSe с подложкой и применению концепции взаимокompенсации разнополярных напряжений в СР волноводе. Плотность дефектов упаковки определенная с помощью ЛМ во всех гетероструктурах не превышала значения  $10^5 \text{ см}^{-2}$ , что дополнительно было подтверждено методикой подсчета ямок в результате селективного травления рисунок 3.10(б).

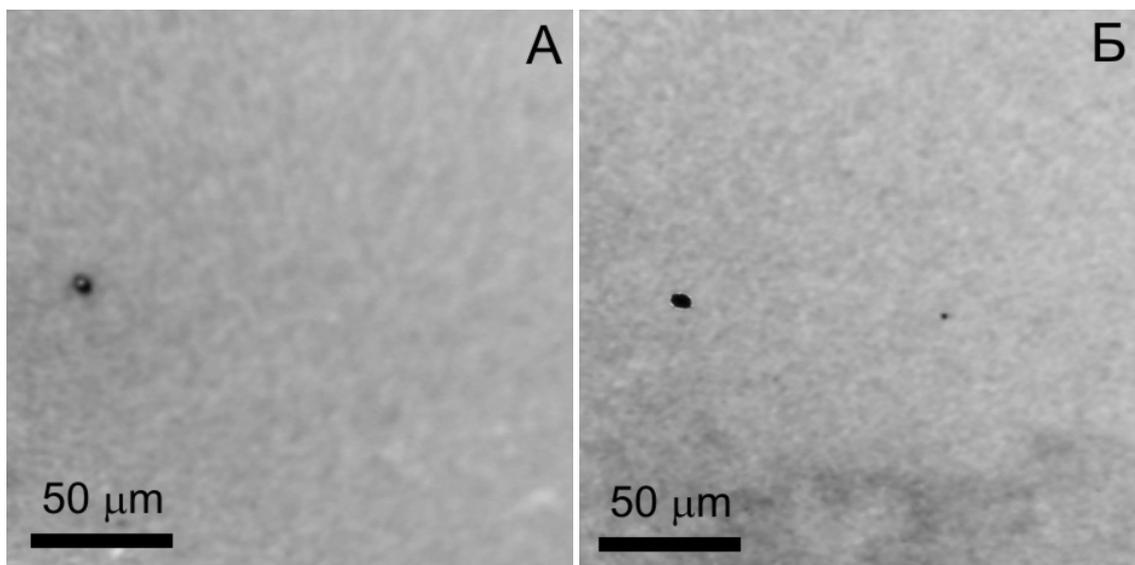


Рисунок 3.10 - Микрофотографии ЛМ гетероструктуры до (а) и после (б) 30 секундного селективного травления в растворе HCl ( $T_{\text{HCl}}=60^\circ\text{C}$ ).

На снимках (рисунок 3.11), сделанных методом ПЭМ в геометрии поперечного сечения, полностью отсутствуют дислокации несоответствия и отчетливо различимы планарные интерфейсы СР, образующих волновод. Темные контрастные полосы со слабой модуляцией контраста в центральной части снимков представляют собой плоскости КТ CdSe. Стоит отметить, что вплоть до 5 плоскостей КТ CdSe в активной области, все выращенные структуры обладали высоким кристаллическим совершенством.

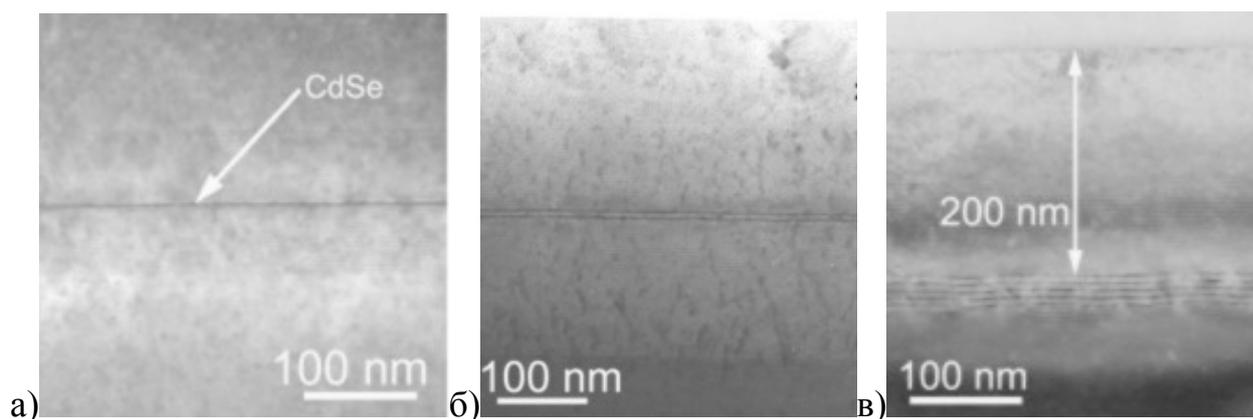


Рисунок 3.11 – Микрофотографии, выполненные в геометрии поперечного сечения методом ПЭМ ( $g=002$ ), лазерных гетероструктур с одной #LN5 (а), двумя #LN3 (б) и пятью #LN2 (в) плоскостями КТ CdSe.

Соответствие параметров конструкции выращенных лазерных ГС заданным значениям оценивалось из анализа экспериментальных кривых  $\Theta$ - $2\Theta$  РД. На рисунке 3.12 приведена типичная экспериментальная кривая РД выращенных лазерных ГС (#LN5) вместе с расчетной кривой. На спектре РД отчетливо виден узкий и интенсивный пик от слоя  $Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.16}Se_{0.84}$ , отстоящий от доминирующего пика подложки GaAs на  $+94$  угл. сек., что соответствует наличию в нем минимального компрессионного напряжения в процессе роста, которое при охлаждении сменилось на растягивающее. Основной пик от СР 18нм- $ZnS_{0.15}Se_{0.85}$ /18нм- $ZnSe$  также смещен на  $+380$  угл. сек. в сторону меньшей постоянной решетки, что обеспечивает компенсацию компрессионных напряжений в градиентных СР  $ZnMgSSe/ZnSe$ , дающих уширение пика подложки со стороны отрицательных углов. Малая полуширина основных пиков и

наблюдение четких спутников первого порядка от СР ZnSSe/ZnSe, также свидетельствуют о высоком структурном совершенстве лазерной ГС. В результате проведенного моделирования было установлено, что отклонение толщин слоев, составляющих лазерную ГС, от заданных значений не превышает 5%, в частности, период СР ZnS<sub>0.15</sub>Se<sub>0.85</sub>/ZnSe составляет 3.75 вместо 3.6 нм.

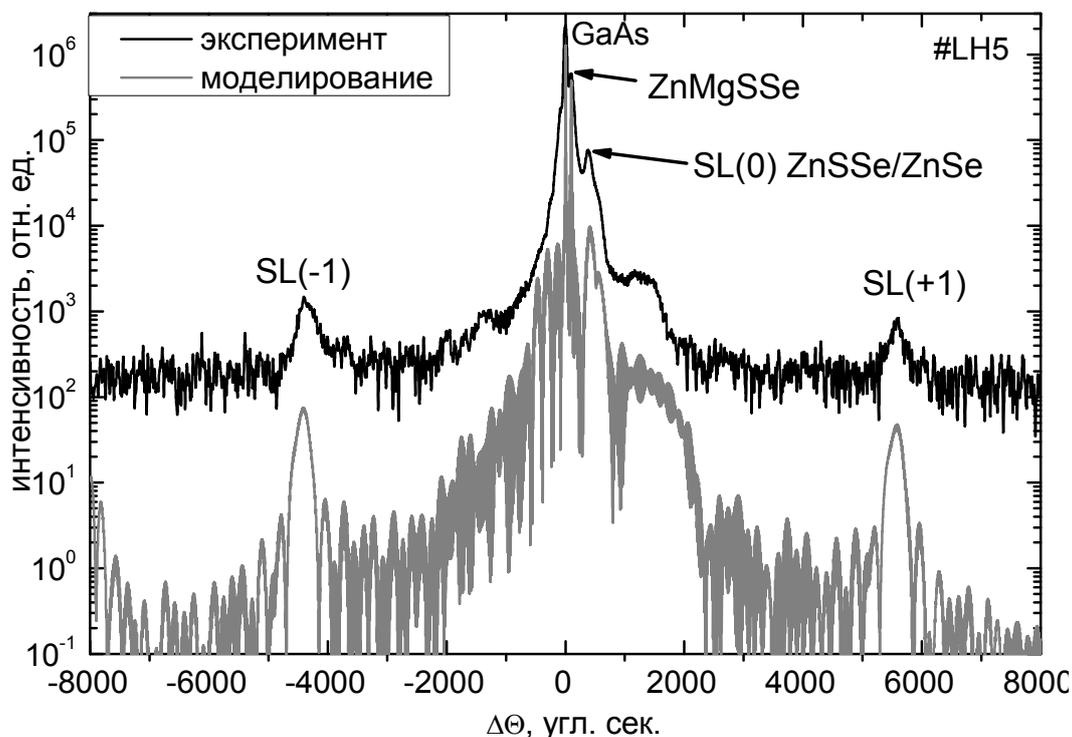


Рисунок 3.12 - Экспериментальная и расчетная кривые  $(\Theta-2\Theta)$  РД лазерной ГС #LH5.

### 3.3. Исследование внутренних лазерных характеристик гетероструктур $A^2B^6/GaAs$ с волноводом с переменным показателем преломления и различной конструкцией активной области с КТ CdSe

Лазерные характеристики ГС определялись при оптической накачке излучением импульсного азотного лазера ( $\lambda = 337$  нм,  $\tau = 10$  нс,  $f = 700$  Гц) в поперечной геометрии при комнатной температуре для набора резонаторов различной длины ( $L_{рез} = 100-800$  мкм). Структура #LH1 продемонстрировала генерацию при пороговой плотности мощности  $I_{пор} \sim 2.25$  кВт/см<sup>2</sup> (рис. 3.13(a)), что соответствует ранее полученным значениям для ГС с СР волноводом с

постоянным показателем преломления [9]. Применение волновода с переменным показателем преломления оптимизированной конструкции позволило более чем в 1.5 раза снизить пороговую плотность мощности  $I_{\text{пор}} \sim 1.41 \text{ кВт/см}^2$  (Рис. 3.13(б)).

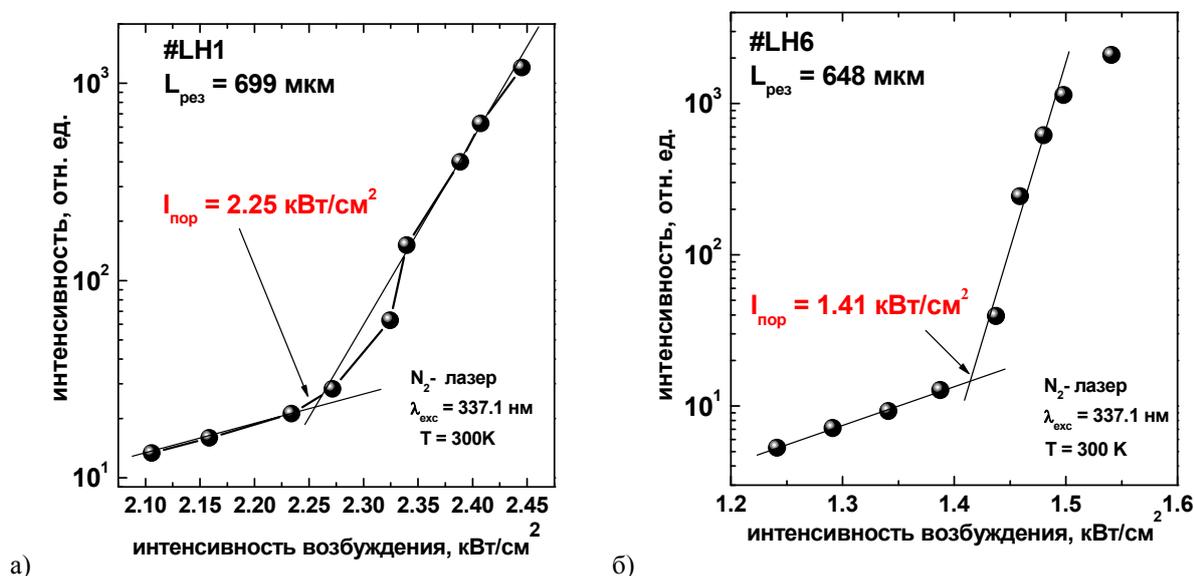


Рисунок 3.13 – Пороги генерации ЛГ #LN1 (а) и #LN6 (б) при  $T=300\text{К}$ .

Наименьший порог генерации продемонстрировала ЛГ #LN7 с волноводом с переменным показателем преломления оптимизированной конструкции и частичным n-легированием. На рисунке 3.14 представлены спектры ФЛ в зависимости от интенсивности накачки для образца #LN7 с длиной резонатора  $L_{\text{рез}} = 623 \text{ мкм}$ . В результате интегрирования спектров ФЛ в полосе длин волн  $\lambda = 522 \div 527 \text{ нм}$  была получена зависимость интенсивность излучения от плотности мощности накачки (Рис. 3.15) и определена пороговая плотность мощности, которая составила  $I_{\text{пор}} = 1.01 \text{ кВт/см}^2$ .

Таким образом использование волновода с переменным показателем преломления на основе широкого набора короткопериодных СР  $\text{Zn}_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{S}_{0.16}\text{Se}_{0.84}/\text{ZnSe}$  и  $\text{Zn S}_{0.15}\text{Se}_{0.85}/\text{ZnSe}$  позволило почти в два раза снизить пороговую плотность мощности ЛГ (с  $I_{\text{пор}} = 2.25 \text{ кВт/см}^2$  до  $I_{\text{пор}} = 1.41 \text{ кВт/см}^2$ ) при сохранении структурного совершенства. Частичное n-легирование приинтерфейсных областей волноводных и ограничивающих слоев ЛГ привело к дальнейшему снижению пороговой плотности мощности до  $I_{\text{пор}} = 1.01 \text{ кВт/см}^2$ .

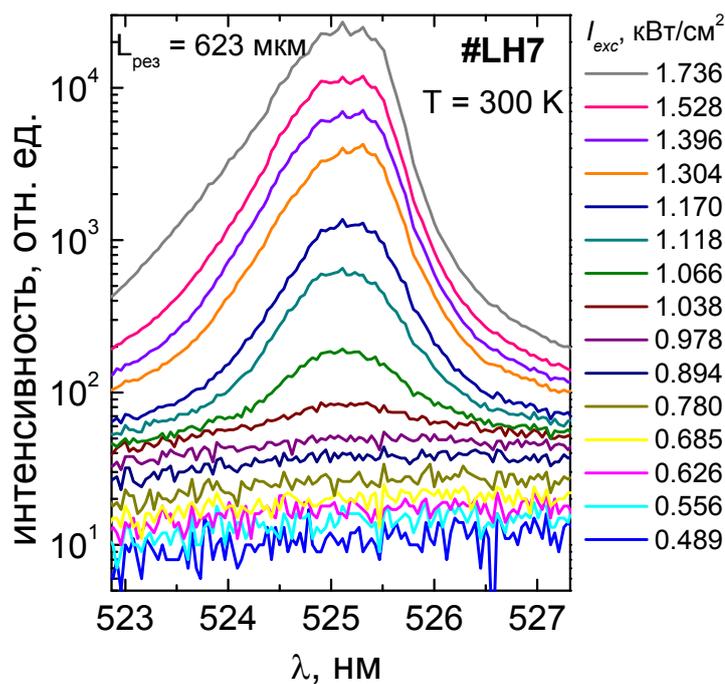


Рисунок 3.14 – Спектры ФЛ образца #LH7 при различной плотности мощности накачки.

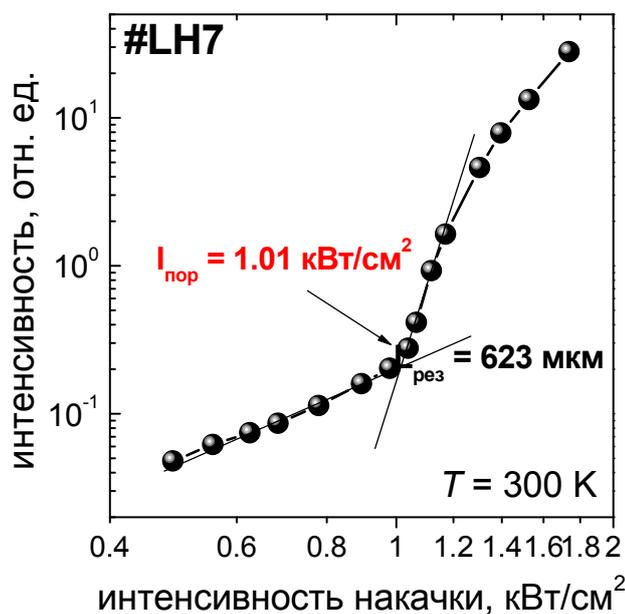
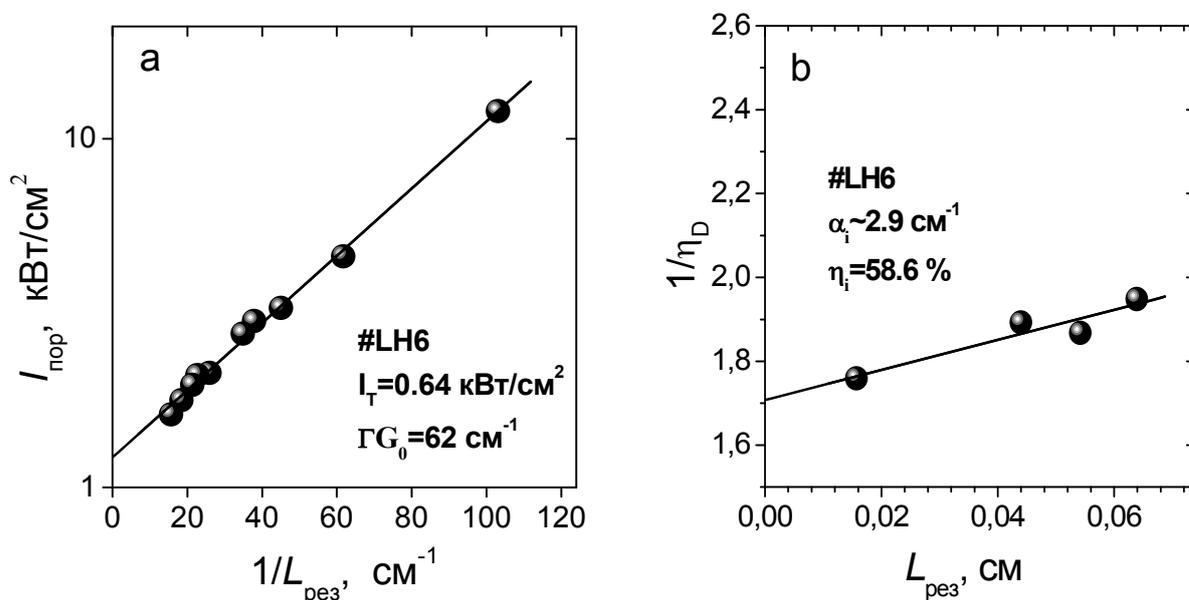


Рисунок 3.15 – Зависимость интенсивности излучения образца #LH7 от плотности мощности накачки при  $T = 300\text{K}$

Для определения внутренних параметров лазерных ГС, таких как внутренняя квантовая эффективность, внутренние потери и характеристическое усиление, были произведены измерения зависимости внешних характеристик лазеров от

длины резонатора. На рисунке 3.16 изображены экспериментальные зависимости пороговой плотности мощности накачки (а) и обратной дифференциальной квантовой эффективности (б) от длины резонатора для лазерной ГС с одной плоскостью КТ CdSe в активной области #LN6.



а)

Рисунок 3.16 - Зависимости пороговой плотности мощности накачки (а) и обратной дифференциальной квантовой эффективности (б) от длины резонатора для лазерной ГС #LN6.

По аналогии с зависимостью пороговой плотности тока, зависимость пороговой плотности мощности от внутренних параметров лазерной ГС (рисунок 3.16а) может быть аппроксимирована формулой [100]:

$$I_{\text{пор}} = \frac{I_T}{\eta_i} \exp \left( \frac{\alpha_i + \frac{1}{L_{\text{рез}}} \ln \left( \frac{1}{R} \right)}{\Gamma G_0} \right), \quad (3.6)$$

где  $\alpha_i$  – внутренние потери,  $L_{\text{рез}}$  – длина резонатора,  $R$  – коэффициент отражения зеркал резонатора,  $d$  – ширина активной области,  $\eta_i$  – внутренняя квантовая эффективность,  $I_T$  – порог прозрачности,  $\Gamma G_0$  – характеристическое усиление.

Из зависимости внешней дифференциальной квантовой эффективности  $\eta_d$  от длины резонатора при использовании следующей формулы [101]:

$$\frac{1}{\eta_d} = \frac{1}{\eta_i} + \frac{\alpha_i}{\eta_i \ln(1/R)} \cdot L_{\text{рез}}, \quad (3.7)$$

могут быть определены величины внутренней квантовой эффективности и внутренних потерь лазера. Из экспериментальных данных (рисунок 3.16) для ГС #LN6 с одной плоскостью КТ CdSe в активной области были определены: величина характеристического усиления  $\Gamma G_0 = 62 \text{ см}^{-1}$ , порог прозрачности  $I_T = 0.64 \text{ кВт/см}^2$ , внутренние потери  $\alpha_i = 2.9 \text{ см}^{-1}$  и внутренняя квантовая эффективность  $\eta_i = 58.6\%$ .

Для сравнения влияния количества плоскостей КТ CdSe в активной области [A6] и конструкции волновода [A7] на внутренние характеристики лазерных ГС были также построены экспериментальные зависимости пороговой плотности мощности накачки (рисунок 3.17а) и обратной дифференциальной квантовой эффективности (рисунок 3.17б) от длины резонатора для лазерных ГС #LN1 (волновод с постоянным показателем преломления) и #LN2 (волновод с переменным показателем преломления) с пятью плоскостями КТ CdSe.

В результате было установлено, что применение волновода с переменным показателем преломления приводит к существенному увеличению внутренней квантовой эффективности с  $\eta_i = 65.4\%$  (#LN1) до  $\eta_i = 80.5\%$  (#LN2) а также увеличению величины характеристического усиления с  $\Gamma G_0 = 114 \text{ см}^{-1}$  до  $\Gamma G_0 = 135 \text{ см}^{-1}$ , что может быть следствием как увеличения фактора оптического ограничения, так и улучшения транспорта носителей заряда к активной области. При этом такие характеристики как порог прозрачности ( $I_T = 1.35 \text{ кВт/см}^2$  для #LN2 и  $I_T = 1.22 \text{ кВт/см}^2$  для #LN1) и внутренние потери ( $\alpha_i = 3.2 \text{ см}^{-1}$  для #LN2 и  $\alpha_i = 2.5 \text{ см}^{-1}$  для #LN1) остались практически на прежнем уровне.

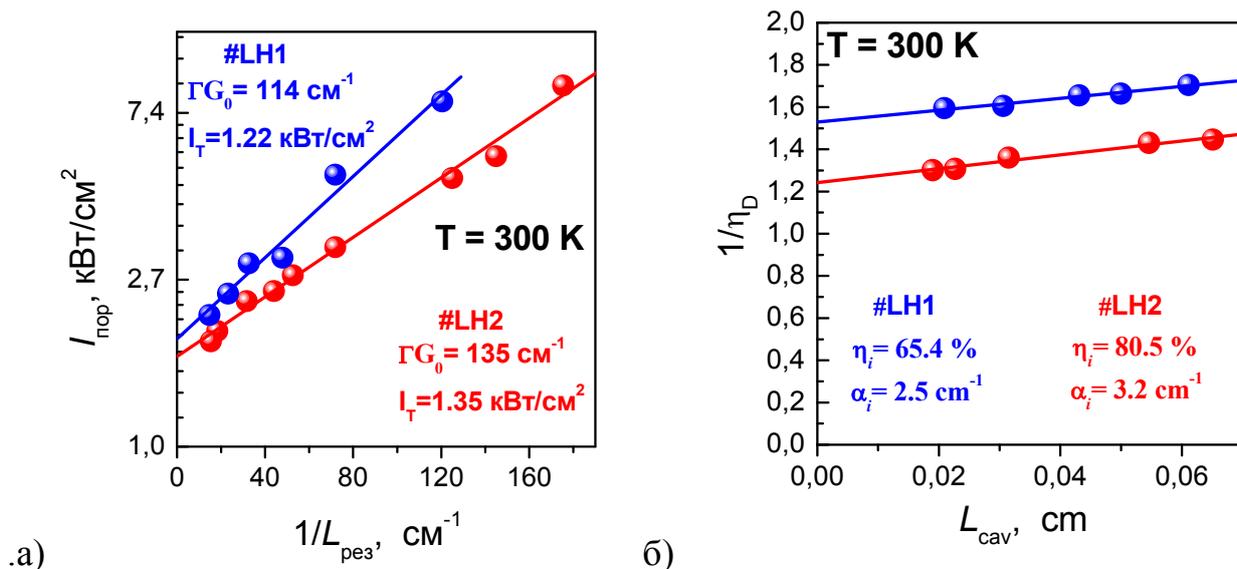


Рисунок 3.17 - Зависимости пороговой плотности мощности накачки (а) и обратной дифференциальной квантовой эффективности (б) от длины резонатора для лазерных ГС #LH1 и #LH2.

Увеличение количества плоскостей КТ CdSe в активной области с одной до пяти в ГС с одинаковой конструкцией волновода (волновод с переменным показателем преломления) приводит к значительному увеличению внутренней квантовой эффективности с  $\eta_i = 58.6\%$  (#LH6) до  $\eta_i = 80.5\%$  (#LH2), а также двухкратному увеличению величины характеристического усиления с  $\Gamma G_0 = 62$  см<sup>-1</sup> до  $\Gamma G_0 = 135$  см<sup>-1</sup>.

### 3.4. Снижение плотности неравновесных дефектов в активной области лазерных ГС

Одной из принципиальных особенностей МПЭ широкозонных полупроводниковых соединений А2В6 является то, что выращивание соединений и твердых растворов в системе (Mg,Zn,Cd)(S,Se,Te) проводится при температурах ( $T_S = 250-300^\circ\text{C}$ ), существенно более низких, чем температуры заметного разложения соответствующих бинарных соединений ( $T_S > 500^\circ\text{C}$ ), т. е. достаточно далеко от квазиравновесной ситуации (рисунок 3.16) [65]. Поэтому в процессе

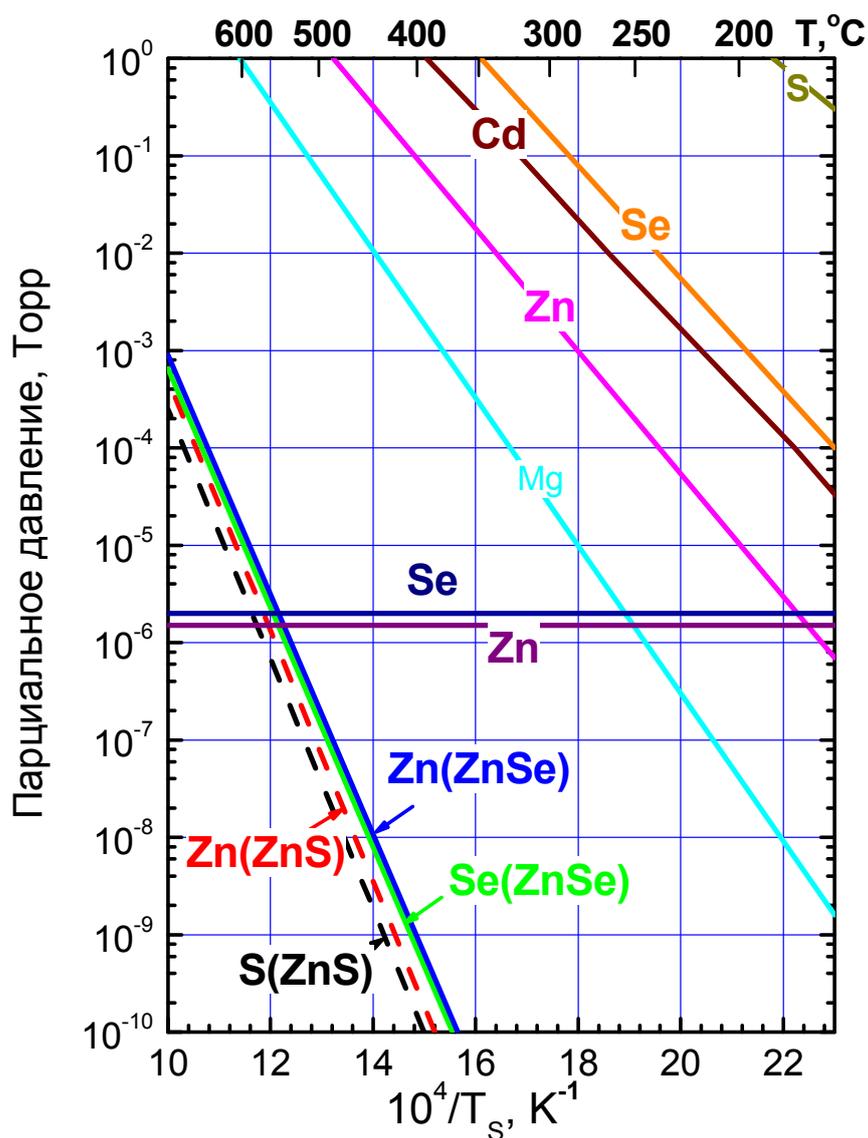


Рисунок 3.16 - Температурные зависимости равновесного давления некоторых элементов II и VI групп над соответствующими элементарными веществами и бинарными соединениями. Горизонтальные линии характеризуют эквивалентные давления Zn и Se в падающих пучках при типичных режимах МПЭ ZnSe.

МПЭ роста лазерных ГС возможно образование значительной плотности неравновесных точечных дефектов. Достаточно высокая плотность неравновесных дефектов приводит к наблюдаемому снижению внутренней квантовой эффективности при низких уровнях возбуждения, что в свою очередь

ведет к увеличению пороговой плотности мощности лазерных ГС, даже если она, как в нашем случае (см. параграф 3.3), превосходит уровень лучших результатов в мире. Тем не менее, пересчет пороговой плотности мощности оптического возбуждения  $1 \text{ кВт/см}^2$  в эффективную плотность тока с учетом разности энергии возбуждающего ( $3.56 \text{ эВ}$ ) и излучаемого ( $\sim 2.3 \text{ эВ}$ ) квантов света, дает значение порядка  $170 \text{ А/см}^2$ , что более чем в 3 раза превышает значения, достигнутые в лазерных ГС  $\text{А}^3\text{В}^5$ . Это также косвенно подтверждает наличие центров безызлучательной рекомбинации в ГС  $\text{А}^2\text{В}^6$ .

В экспериментах по оценке плотности протяженных дефектов (дефектов упаковки и прорастающих дислокаций) в лазерных гетероструктурах  $\text{А}^2\text{В}^6$  с помощью разработанной методики ЛМ, неоднократно наблюдался эффект возрастания интенсивности люминесценции засвеченной области ГС. Этот эффект по всей видимости обусловлен фотохимическими реакциями под действием УФ излучения ЛМ, приводящими к снижению плотности неравновесных точечных дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации.

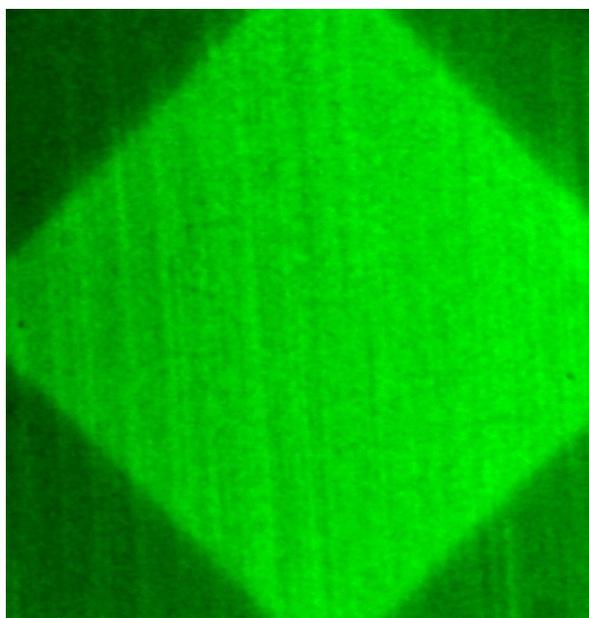


Рисунок 3.17 – Изображение с поверхности лазерной гетероструктуры, полученное методом ЛМ и демонстрирующее возрастание интенсивности ФЛ при длительной экспозиции структуры УФ ртутной лампой (центральная квадратная область).

На рисунке 3.17 представлен снимок ФЛ микроскопии с поверхности лазерной гетероструктуры, центральная область которой была подвержена экспозиции излучением ртутной лампы с мощностью  $40\text{--}60 \text{ Вт/см}^2$  [A16] в течение одного часа. При этом на снимке не наблюдаются дополнительные особенности – темные точки, связанные с ДУ, или темные полосы, обусловленные дислокациями несоответствия [A3].

Дополнительно были проведены исследования зависимости интенсивности ФЛ лазерной гетероструктуры  $A^2B^6$  с одиночной плоскостью CdSe/ZnSe КТ от времени экспозиции при облучении лазером ( $\lambda_{\text{exc}}=404 \text{ нм}$ ) при  $T=300\text{К}$ , представленные на рисунке 3.18. Из рисунка видно, что интенсивность ФЛ возрастает в течение первых нескольких минут, а затем происходит насыщение сигнала. При увеличении мощности возбуждения насыщение ФЛ происходит за более короткое время.

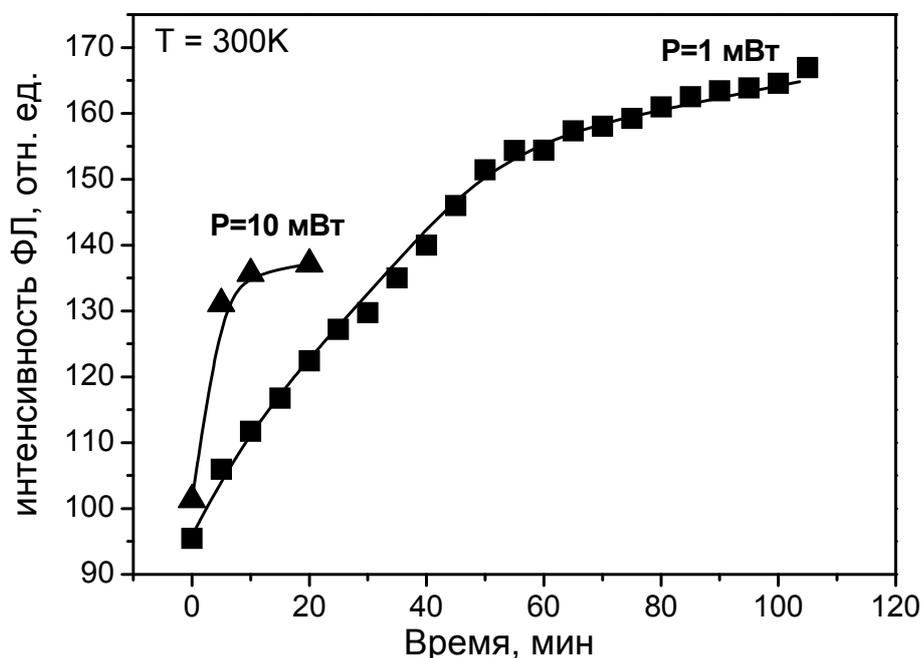


Рисунок 3.18 - Экспериментально наблюдаемое возрастание интенсивности ФЛ со временем для лазерной ГС  $A^2B^6$  с одиночной плоскостью CdSe/ZnSe при экспозиции лазерным излучением ( $\lambda_{\text{exc}}=404 \text{ нм}$ ) при различных мощностях возбуждения (1 и 10 мВт).

Такое поведение также подтверждает отжиг (или оптическую трансформацию) неравновесных дефектов, который происходит в непосредственной близости от активной области гетероструктуры. Очевидно, что реализация более равновесных условий МПЭ  $A^2B^6$  при выращивании лазерных гетероструктур, позволила бы добиться снижения плотности неравновесных дефектов и улучшения лазерных характеристик.

В условиях невозможности существенного увеличения температуры роста вследствие высокого давления паров базовых элементов II и VI групп, в качестве возможного решения в данной работе было предложено использовать режим ЭПМ во всей активной области для облегчения миграции атомов на поверхности роста. Ранее данный режим был использован при формировании КТ CdSe/ZnSe для того чтобы обеспечить однородность массива КТ и увеличить их интегральную интенсивность люминесценции. Ожидалось, что выращивание в режиме ЭПМ 10нм слоя ZnSe, ограничивающего КТ CdSe в активной области, т.е. области проникновения волновой функции электронов из КТ, будет способствовать достижению более равновесных условий роста, обусловленных в данном случае существенным снижением скорости роста и, как следствие, снижению плотности неравновесных дефектов. При этом необходимо учитывать, что при используемых  $T_S \sim 265-270^\circ\text{C}$  номинальная толщина слоя ZnSe, осаждаемая за один цикл ЭПМ, составляет всего  $\sim 0.5$  МС [82] и будет снижаться при увеличении температуры.

Условия роста тройных  $(\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y})$  и четверных  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y})$  твердых растворов при МПЭ лазерных гетероструктур могут быть сдвинуты в сторону равновесия посредством увеличения температуры роста и/или снижения скорости роста, что также приведет к уменьшению избыточного давления Se в процессе роста слоев ZnSe в активной области. Одновременно этого можно добиться, если исключить дополнительный поток Zn из элементарного источника при МПЭ слоев  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  и  $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$  в ограничивающих и волноводных областях лазерной гетероструктуры. В случае, когда рост тройных и четверных твердых растворов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  и  $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$  осуществляется только с использованием

источников ZnS, Mg и Se, содержание S в них ( $y$ ), в условиях стехиометричного роста ( $J_{VI} / J_{II} \sim 1$ ), напрямую определяется коэффициентом встраивания серы ( $\alpha_S$ ) а, следовательно, температурой роста ( $T_S$ ) (см. рисунок 2.4). Таким образом, возможно смещение ростовых условий при МПЭ в сторону более равновесных благодаря увеличению температуры эпитаксиального роста на  $\sim 30^\circ\text{C}$  при сохранении необходимой концентрации S в диапазоне  $y=0.15-0.17$  [A8]. При этом происходит почти двукратное снижение скорости роста, в случае  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  до 12-13 нм/мин, по сравнению с 20-22 нм/мин при МПЭ с использованием источников Zn, Mg, ZnS и S. Дополнительно, при повышенной температуре роста, снижается влияние потока Se на коэффициент встраивания S при  $J_{VI} / J_{II} > 1$ , что, несомненно, увеличивает воспроизводимость получения состава S-содержащих тройных и четверных твердых растворов.

Предложенные технологические подходы были реализованы при МПЭ лазерных гетероструктур #LN8 и #LN9 с одиночными вставками КТ CdSe/ZnSe в активной области и асимметричным волноводом с переменным показателем преломления оптимизированной конструкции. Структуры были выращены на подложках GaAs (001), с подробно описанной в параграфе 2.5 процедурой формирования низкодефектного гетероинтерфейса  $\text{A}^2\text{B}^6/\text{GaAs}$ . Эпитаксиальный рост  $\text{A}^2\text{B}^6$  части происходил при температуре  $T_S = 300^\circ\text{C}$ , при этом выращивание слоев тройных и четверных твердых растворов ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  и  $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$ ) осуществлялось без добавочного потока Zn. Массив КТ CdSe в обеих структурах был сформирован в режиме ЭПМ, при этом окружающий слой ZnSe в структурах #LN8 и #LN9 также был выращен в режиме ЭПМ. Микрофотография с поверхности образца, полученная при помощи методом ЛМ, для гетероструктуры #LN8 свидетельствует о высоком кристаллическом совершенстве (рисунок 3.19). На снимке видно отсутствие прорастающих дислокаций (протяженных темных линий) и низкая плотность ДУ (черных точек) ( $< 10^5 \text{ см}^{-2}$ ).

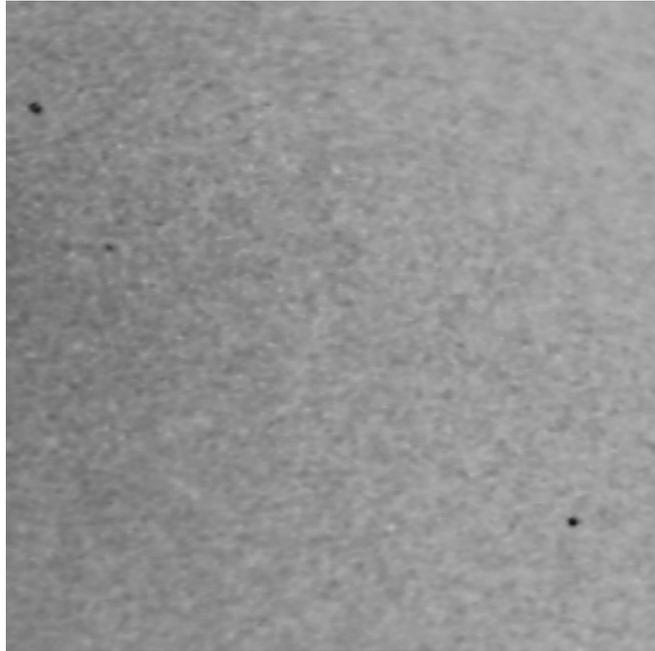


Рисунок 3.19 - Микрофотография с поверхности образца лазерной гетероструктуры #LN8, полученная с помощью ЛМ. Плотность ДУ  $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Сторона квадрата на изображении составляет 200 мкм.

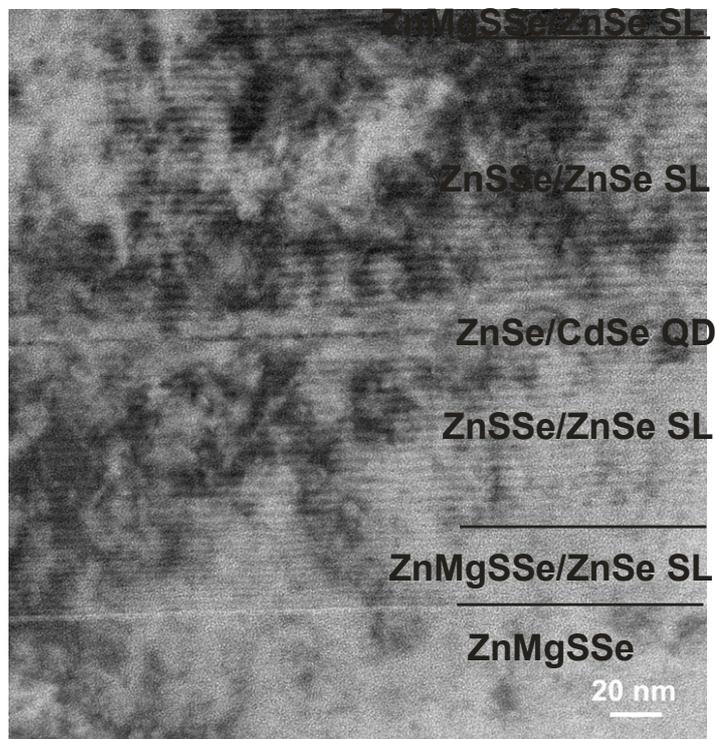


Рисунок 3.20 - Изображение волноводной и активной области  $A^2B^6$  лазерной гетероструктуры #LN8 с одиночной плоскостью КТ CdSe/ZnSe, полученное методом ПЭМ в геометрии поперечного сечения.

На рисунке 3.20 представлено изображение активной области лазерной гетероструктуры #LN8, полученное методом ПЭМ в геометрии поперечного сечения. На изображении хорошо различимы планарные интерфейсы переменного напряжения волноводных CP Zn(Mg)SSe/ZnSe асимметричного волновода с варьируемым периодом и толщиной и активная область. Отсутствие на снимке протяженных дефектов также свидетельствует о требуемом структурном качестве.

При оптической накачке гетероструктура #LN8 с волноводом с переменным показателем преломления оптимизированной конструкции и одиночной вставкой КТ CdSe/ZnSe в активной области, продемонстрировала генерацию в зеленом спектральном диапазоне на длине волны  $\lambda=535$  нм ( $T=300$  К) (рисунки 3.21(а) и (б)). Пороговая плотность мощности снизилась на 20% и составила  $\sim 0.8$  кВт/см<sup>2</sup>, что является рекордным значением для лазеров  $A^2B^6$  с оптической накачкой. Стоит отметить что, в структуре #LN9 пороговая плотность мощности оказалась несколько выше и составила  $\sim 0.95$  кВт/см<sup>2</sup> (Рисунок 3.22).

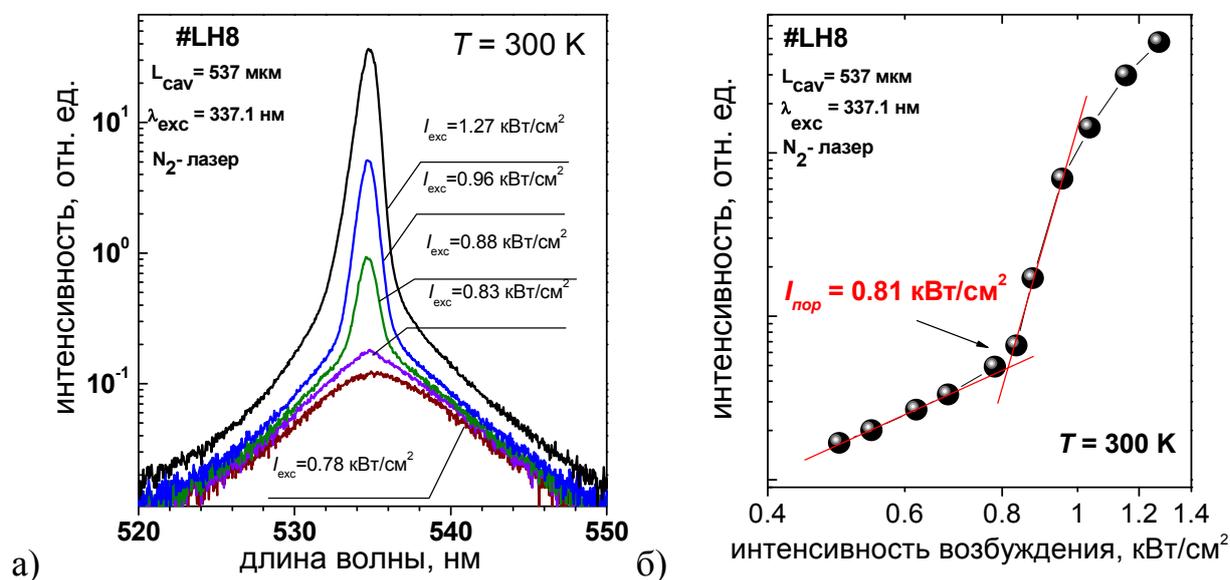


Рисунок 3.21 - Спектры торцевой люминесценции при различных интенсивностях возбуждения ниже и выше порога генерации (а) и порог генерации (б) лазерной гетероструктуры #LN8 с одиночной плоскостью КТ CdSe/ZnSe при  $T=300$ К ( $\lambda=535$  нм). Слой КТ CdSe и окружающая матрица КЯ ZnSe выращены в режиме ЭПМ.

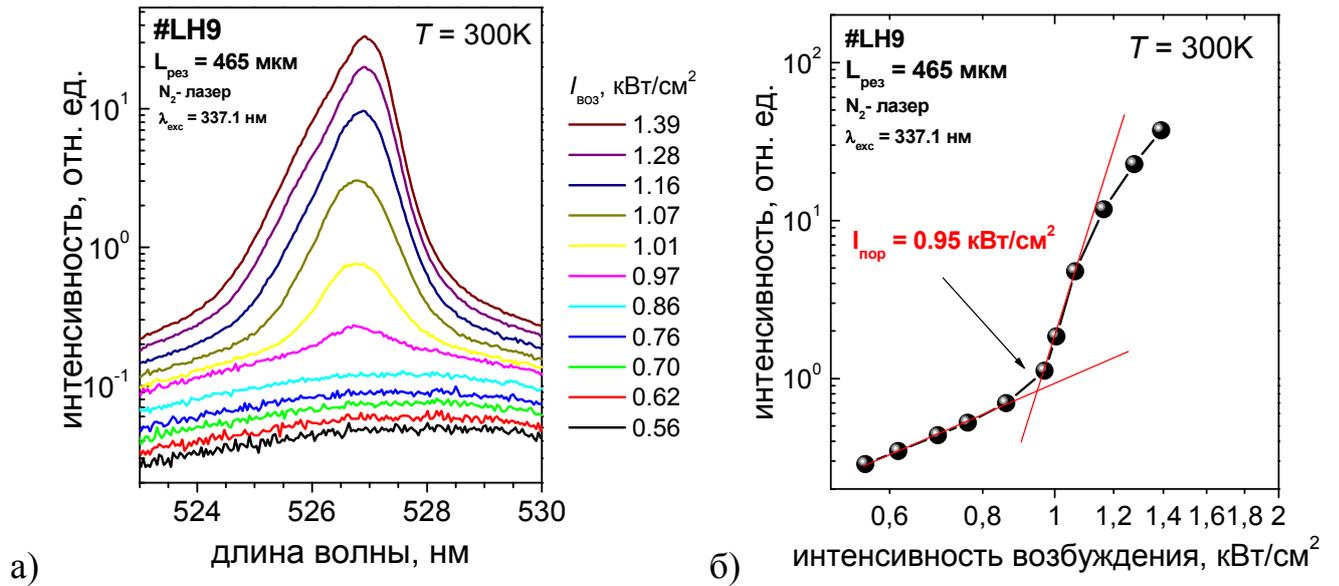


Рисунок 3.22 - Спектры торцевой люминесценции при различных интенсивностях возбуждения ниже и выше порога генерации (а) и порог генерации (б) лазерной гетероструктуры #LN9 с одиночной плоскостью КТ CdSe/ZnSe при  $T=300\text{K}$  ( $\lambda=535\text{ нм}$ ).

## **Глава 4. Разработка технологии и конструкции лазерных гетероструктур с квантовыми точками CdSe, излучающих в желтом спектральном диапазоне**

Интерес к разработке низкороговых лазерных гетероструктур желтого спектрального диапазона (550-590 нм) на основе полупроводников  $A^2B^6$  вызван прежде всего отсутствием на рынке, как следует и обзора литературы, приведенного в главе 1, эффективных прямоизлучающих полупроводниковых лазеров данного спектрального диапазона, важного с точки зрения практических применений. Принципиально важным моментом здесь является необходимость и возможность, предоставляемая соединениями  $A^2B^6$  на основе ZnSe, использования широко распространенных подложек GaAs. Возможность практического применения гетероструктур с оптической накачкой в составе компактных инжекционных приборов – лазерных конверторов (см. главу 5) – к тому времени была уже продемонстрирована с использованием лазерных гетероструктур с КТ CdSe зеленого спектрального диапазона (глава 3). Дополнительным импульсом для расширения спектральной области  $A^2B^6$  лазеров в желтую область послужили существенные успехи, достигнутые в технологии нитридов III группы. В течение последних трех лет были продемонстрированы достаточно эффективные полупроводниковые ЛД на основе КЯ InGaN, излучающие в диапазоне длин волн 520-530 нм (см. глава 1), которые создали конкуренцию исследуемым в диссертации лазерам с КТ CdSe в активной области.

### **4.1. Увеличение номинальной толщины осаждаемого слоя CdSe, как способ увеличения длины волны излучения из КТ CdSe/ZnSe**

Одним из способов повышения длины волны излучения из активной области на основе КТ CdSe, выращенных в матрице ZnSe, является увеличение номинальной толщины осаждаемого слоя CdSe ( $W_{CdSe}$ ). На рисунке 4.1 показана зависимость положения максимумов ФЛ при 77К для одиночной вставки КТ CdSe в матрице ZnSe от толщины CdSe.

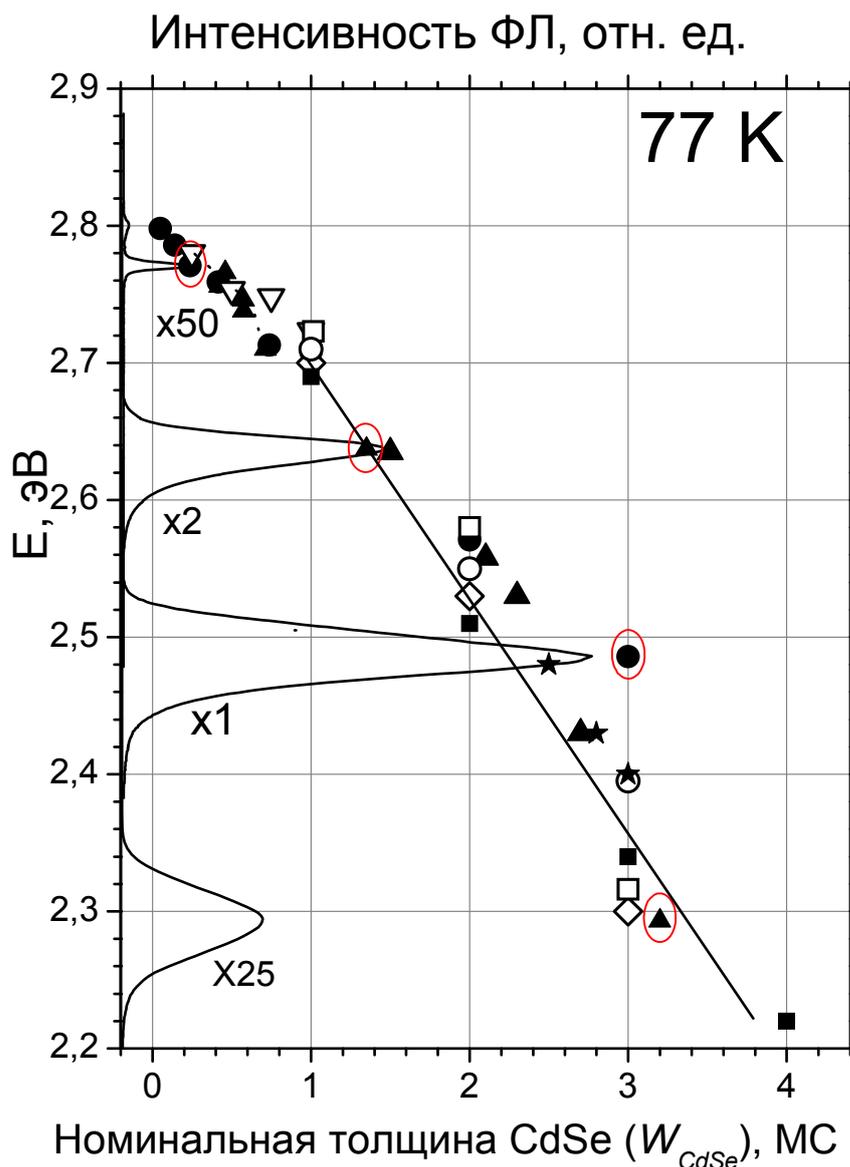


Рисунок 4.1 - Зависимость положения максимумов в спектре ФЛ при 77K наноструктур CdSe/ZnSe с одиночными вставками CdSe от номинальной толщины слоя CdSe: (●) и (▲) данные по тестовым структурам со вставками CdSe, сформированными в режимах ЭПМ и МПЭ, соответственно; (◇), (□), (▽), (○) - экспериментальные данные работ других авторов [104-108], (■) - расчетные значения энергии экситона в однородной CdSe КЯ согласно [108], ★ - расчетные значения энергии экситона в плоской прямоугольной CdSe КЯ в барьерах ZnSe.

Зависимость была получена как на основе анализа спектров низкотемпературной ФЛ для серий наноструктур CdSe/ZnSe с различной номинальной толщиной  $W_{CdSe}$

[26] в сопоставлении с данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [102] и рентгеновской дифракции (РД) [103], так и с использованием экспериментальных данных других групп, опубликованных в литературе [104-108]. Результаты экспериментов в целом неплохо согласуются с результатами простых теоретических расчетов выполненных методом огибающих волновых функций в приближении когда КТ CdSe заменяются прямоугольной однородной КЯ CdSe в барьерах ZnSe с толщиной равной номинальной толщине осаждаемого слоя CdSe.

Из рисунка видно, что для получения излучения с длиной волны, превышающей 560 нм ( $T=300$  К), с учетом средней величины температурного красного сдвига ( $\sim 10$  нм) необходимо выращивать CdSe с номинальной толщиной не менее 3.4 МС. В соответствии с данными из работы [67] критическая толщина КТ CdSe/ZnSe составляет всего  $\sim 3$  МС. При этом под критической понимается толщина, после которой наблюдается спад интенсивности ФЛ из КТ, вызванный, по всей видимости, частичной пластической релаксацией упругих напряжений с образованием оптически неактивных КТ CdSe. Поэтому необходимо различать понятие «оптической» критической толщины, при которой происходит частичное снижение эффективности люминесценции за счет выключения более крупных точек, и критической толщины, соответствующей полной релаксации напряжений с образованием сетки дислокаций несоответствия. Из анализа микрофотографий, сделанных методом ПЭМ, было обнаружено, что для CdSe, выращенного в матрице ZnSe, релаксация напряжений посредством образования структурных дефектов становится резко предпочтительнее упругой релаксации посредством формирования 3D КТ (мода Странского-Крастанова) при номинальной толщине CdSe более 4 МС (см., например, [109,110]). Таким образом, при  $T=77$  К на основе активной области с КТ CdSe, сформированными в матрице ZnSe, можно получить достаточно эффективное излучение с энергией 2.2 эВ ( $\lambda=563$  нм), что соответствует  $\lambda > 570$  нм при  $T = 300$ К, и находится уже в желтом спектральном диапазоне. Однако при этом трудно избежать спада эффективности ФЛ.

Активная область на основе КТ CdSe/ZnSe с номинальной толщиной осаждаемого CdSe  $\sim 4$  МС была реализована в лазерной гетероструктуре #LN10 с волноводом с переменным показателем преломления оптимизированной конструкции. Поскольку при толщине CdSe  $>3$  МС возможно снижение эффективности ФЛ, в активной области были использованы две плоскости электронно-связанных КТ. Лазерная гетероструктура была выращена методом МПЭ псевдоморфно на подложках GaAs (001) с использованием буферного слоя GaAs. Исследуемая структура содержала нижний и верхний ограничивающие слои  $Zn_{0.88}Mg_{0.12}S_{0.17}Se_{0.83}$  толщиной 1-1.5 мкм и 10-20 нм, соответственно, варизонный волновод в виде набора короткопериодных СР Zn(Mg)SSe/ZnSe с неизменной концентрацией Mg и S и различным соотношением толщин составляющих слоев [A2], а также активную область, включающую в себя две плоскости КТ CdSe с номинальной толщиной 4 МС в матрице ZnSe. На основании расчетов проведенных в главе 3 конструкция лазерной гетероструктуры была оптимизирована для обеспечения эффективного транспорта носителей заряда к активной области при максимальном факторе оптического ограничения. Подробные геометрические параметры оптимизированной низкопороговой лазерной гетероструктуры с двумя плоскостями КТ приведены в таблице 1.3 (Гл. 3). Единственным отличием исследуемой структуры является номинальная толщина плоскости КТ CdSe, равная 4 МС.

На рисунке 4.2 представлены спектры ФЛ лазерной гетероструктуры #LN10 при  $T=77$  К и  $T=300$ К. Из анализа спектра ФЛ при 77К следует, что интенсивность излучения из КТ (2.270 эВ) на два порядка превышает интенсивность ФЛ из волноводных СР Zn(Mg)SSe/ZnSe (2.8-3.0 эВ), подтверждая эффективный, даже при низкой температуре, транспорт носителей в активную область, в первую очередь, дырок. При 300К в спектре доминирует пик от КТ с максимумом при энергии 2.241 эВ ( $\sim 553$  нм). Структура, продемонстрировала снижение интегральной интенсивности излучения из КТ от криогенной до комнатной температуры в  $\sim 8$  раз, что примерно в 3-4 раза превышает минимальный спад, наблюдавшийся для зеленых лазерных гетероструктур. Это

может быть связано с тем, что при значениях номинальной толщины осаждаемого слоя CdSe близких к критическим происходит частичная релаксация напряжений, приводящая к образованию заметного количества оптически неактивных КТ.

На изображении поперечного сечения исследуемой структуры #LN10 (рисунок 4.3), полученном методом ПЭМ, отчетливо видны плоскости КТ CdSe в виде темных контрастных линий с наноразмерной модуляцией контраста вдоль линии и планарные интерфейсы волноводных СР. Отсутствие заметной плотности прорастающих дислокаций может свидетельствовать о достаточно высоком кристаллическом совершенстве выращенной структуры.

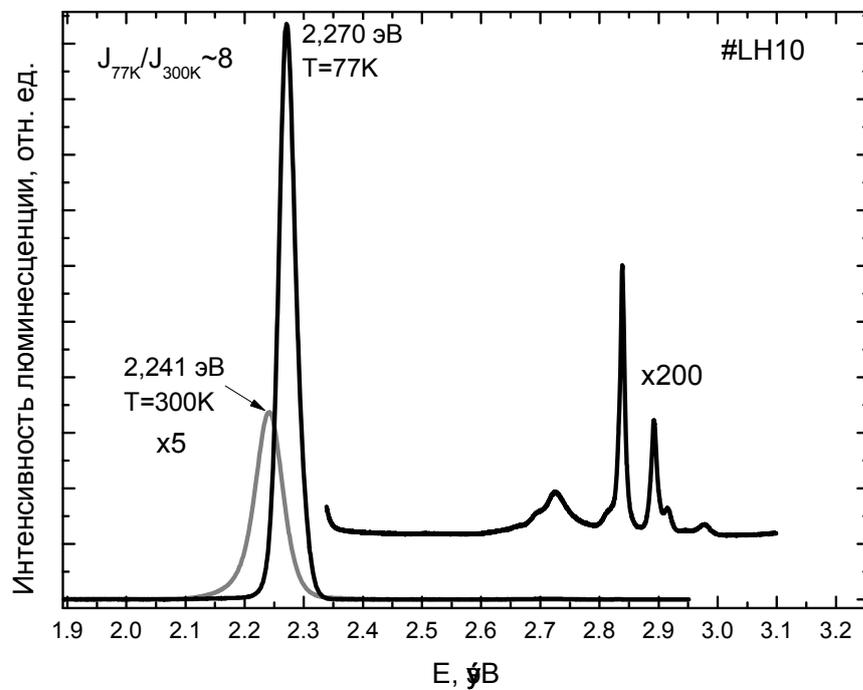


Рисунок 4.2 – Спектры ФЛ лазерной гетероструктуры #LN10 при  $T=77\text{K}$  и  $T=300\text{K}$ .

Оптимизация начальной стадии формирования гетероинтерфейса ZnSe/GaAs согласно процедуре, описанной в главе 2, позволила добиться низкой плотности ДУ на уровне  $<10^5\text{ см}^{-2}$ , о чем свидетельствует микрофотография с поверхности структуры, полученная с помощью люминесцентного микроскопа (см. рисунок 4.4). Темная сдвоенная точка представляет собой изображение ДУ, что

при данном масштабе соответствует плотности дефектов  $4 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Отсутствие темных дислокационных линий подтверждает данные ПЭМ о высоком кристаллическом совершенстве выращенной ГС. Слабая модуляция интенсивности люминесценции на фотографии связана, вероятно, с неоднородным распределением по активной области излучающих КТ, локализуемых неравновесные носители заряда.

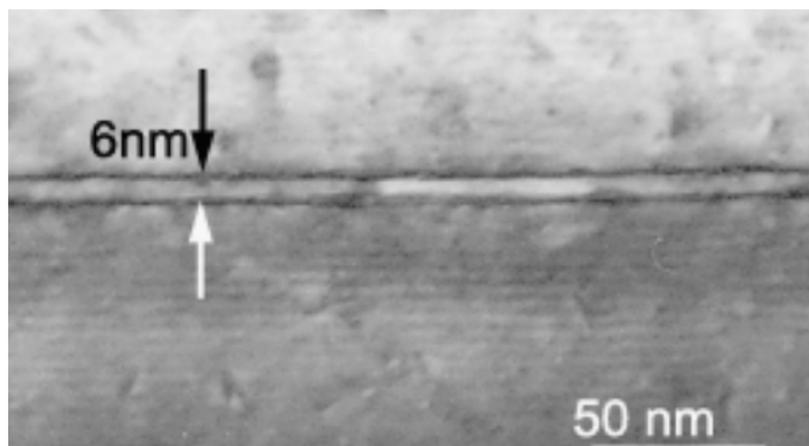


Рисунок 4.3 – Изображение поперечного сечения активной области лазерной гетероструктуры #LN10 в проекции [110], полученное методом ПЭМ.

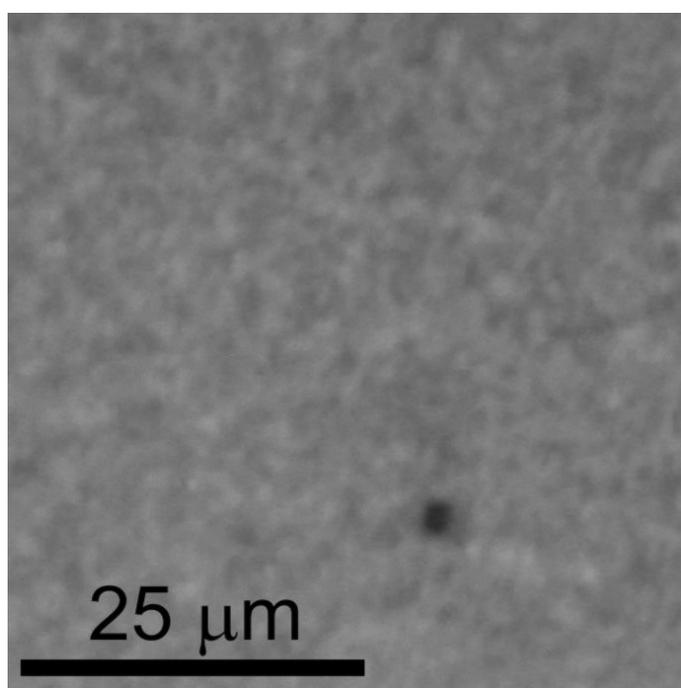


Рисунок 4.4 - Микрофотография поверхности лазерной гетероструктуры, полученная с помощью люминесцентного микроскопа.

Лазерные характеристики данной гетероструктуры исследовались при поперечной оптической накачке излучением импульсного  $N_2$ -лазера образцов с различной длиной резонатора при комнатной температуре (рисунок 4.5). С увеличением длины резонатора от  $\sim 150$  до  $\sim 1000$  мкм длина волны генерации увеличивалась от 558.5 до 566.7 нм, что обусловлено длинноволновым смещением максимума спектра усиления с уменьшением порога генерации с  $\sim 4$  до  $\sim 2$  кВт/см<sup>2</sup>. Данный интервал длин волн соответствует желто-зеленому диапазону видимого спектра.

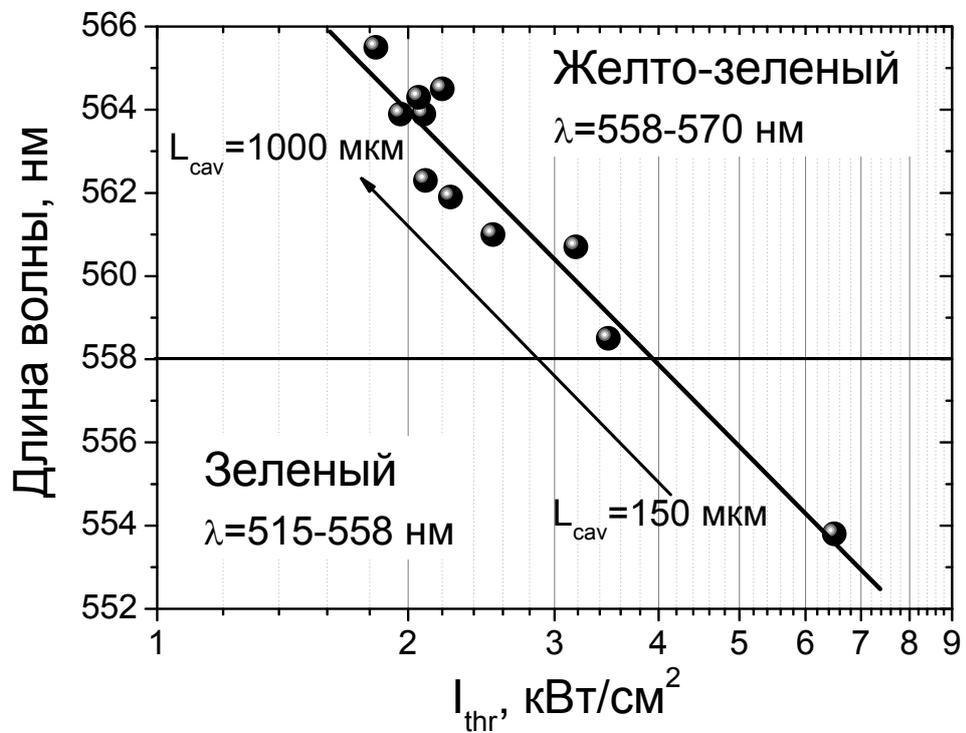


Рисунок 4.5 - Зависимость длины волны излучения от порога генерации лазерной гетероструктуры, варьируемого путем увеличения длины резонатора лазерного кристалла.

На рисунке 4.6 представлены спектры излучения, измеренные при  $T=300$  К с торца лазера с длиной резонатора 945 мкм (а), и интегральная интенсивность этого излучения в зависимости от интенсивности накачки (б).

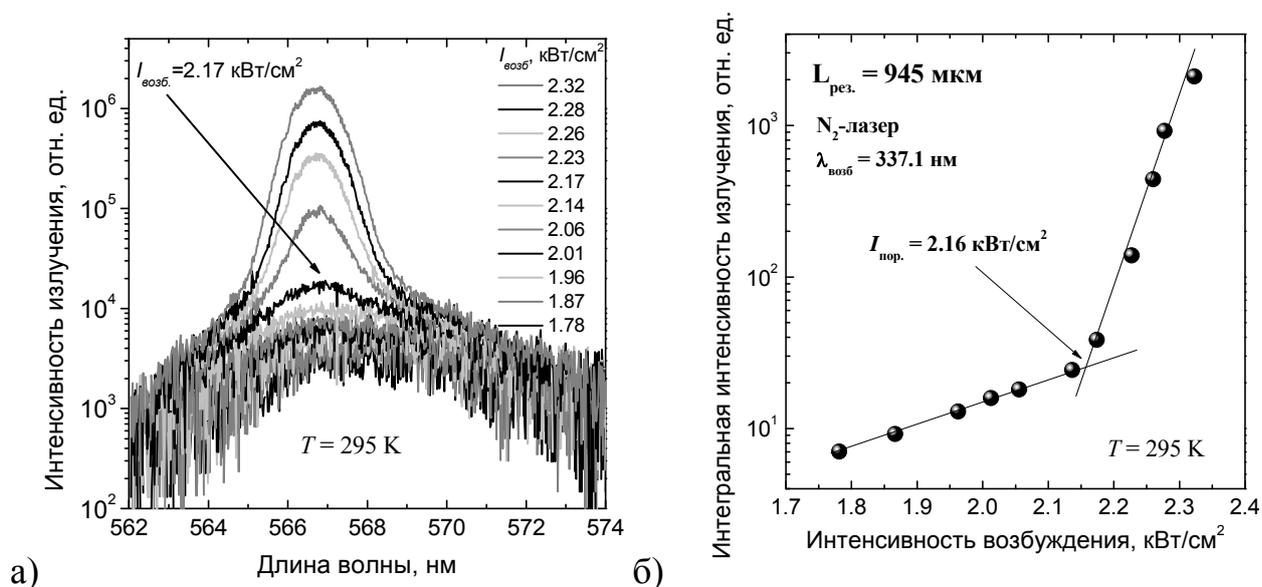


Рисунок 4.6 - Спектры излучения, измеренные с торца лазера с длиной резонатора 945 мкм (а) и интегральная интенсивность этого излучения в зависимости от интенсивности накачки (б).

Как видно из рисунка, при интенсивности накачки  $\sim 2.2$  кВт/см<sup>2</sup> на фоне широкой полосы фотолюминесценции (ФЛ) возникает узкий пик лазерного излучения с длиной волны 566.7 нм. При этом наблюдается резкое увеличение интенсивности излучения, выходящего из зеркал резонатора. Диаграмма направленности лазерного излучения содержит один лепесток с максимумом в направлении оси резонатора и шириной на полувысоте равной  $30^\circ$ , что соответствует генерации на фундаментальной моде оптического волновода. Наблюдалась ТЕ-поляризации лазерного излучения. Порог генерации, определенный из зависимости интегральной интенсивности излучения от интенсивности накачки (рисунок 4.6б), составил 2.16 кВт/см<sup>2</sup>, что также хорошо согласуется с результатами по исследованию кристаллического совершенства лазерной гетероструктуры.

На рисунке 4.7 представлена зависимость выходной мощности генерации лазера с длиной резонатора 435 мкм от мощности накачки. Как видно из рисунка, с ростом накачки суммарная выходная мощность линейно возрастает и достигает максимального значения  $\sim 50$  Вт без заметной деградации. При этом внешняя

дифференциальная эффективность составляет величину  $\sim 59\%$ . Однако с дальнейшим ростом накачки мощность генерации резко снижается, необратимо возрастает порог генерации структуры и уменьшается ее эффективность. При этом, длина волны генерации смещается более чем на 2 нм в коротковолновую сторону, а картина дальнего поля в плоскости гетероструктуры становится сильно неоднородной и значительно уширяется.

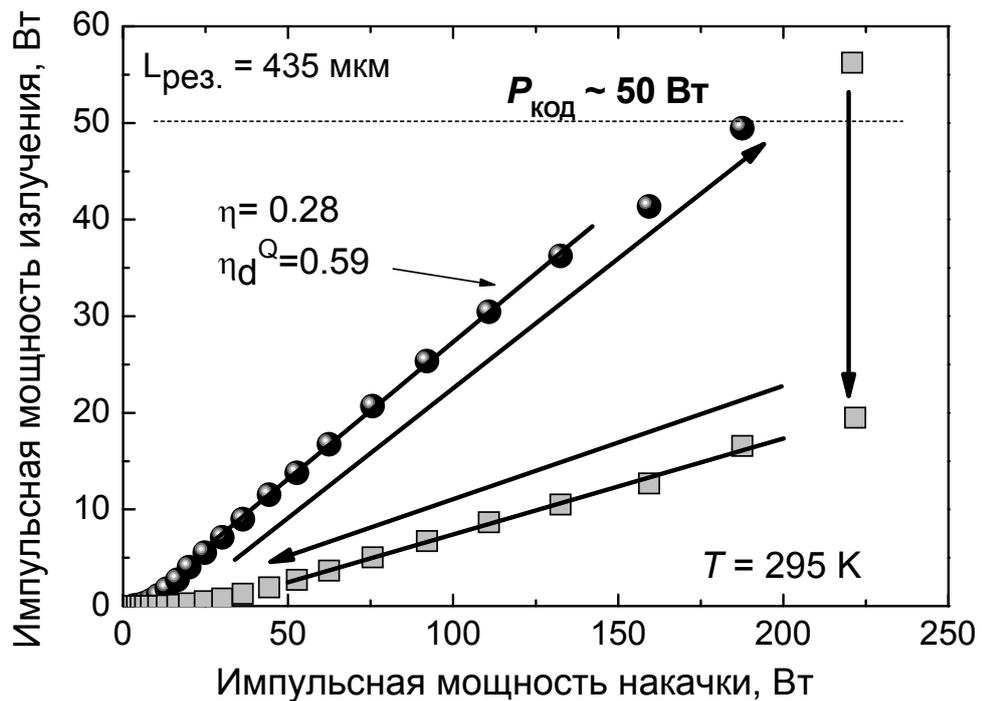


Рисунок 4.7 - Зависимость выходной мощности генерации для лазера с длиной резонатора 435 мкм от мощности накачки.

Такая катастрофическая оптическая деградация под действием собственного лазерного излучения наблюдалась ранее в подобных структурах и вызвана разрушением областей гетероструктуры, прилегающих к зеркалу [111]. Лазерная гетероструктура, излучающая в желто-зеленом диапазоне спектра, продемонстрировала характеристики на уровне лучших образцов лазеров на основе гетероструктур с КТ CdSe/ZnSe, излучающих в зеленом спектральном диапазоне (Глава 3), а по максимальной выходной мощности даже превзошла их.

#### 4.2. Использование напряженной КЯ ZnCdSe в качестве матрицы КТ CdSe для увеличения длины волны излучения из КТ CdSe

Как было показано в параграфе 4.1, активная область на основе КТ CdSe в матрице ZnSe позволяет получить излучение на длинах волн вплоть до 570 нм. Дальнейшее продвижение в желтый спектральный диапазон требует увеличения номинальной толщины осаждаемого слоя CdSe выше 4 МС, что неизбежно приводит к пластической релаксации упругих напряжений с образованием большого числа протяженных дефектов и существенному снижению эффективности люминесценции.

Ранее было установлено, что наноструктуры CdSe/ZnSe, полученные методами стандартной МПЭ в интервале температур роста (270-300°C), во всем диапазоне номинальных толщин (0.5÷3МС), представляют собой сложную неоднородную суперпозицию 2D-протяженных, обогащенных CdSe островков плотностью  $\sim 10^{10}$  см<sup>-2</sup> и латеральными размерами (15 - 30нм), существенно превышающими их вертикальные размеры и величину Боровского радиуса экситона (5 нм), и мелкомасштабных флуктуаций содержания кадмия размером <10 нм и плотностью  $\sim 10^{11}$  см<sup>-2</sup>, расположенных внутри расширенной КЯ ZnCdSe полной толщиной до 7-8 МС (рисунок 4.8).

При использовании в качестве матрицы КТ CdSe напряженной КЯ ZnCdSe следует ожидать два возможных эффекта [A9]: снижение высоты энергетических барьеров матрицы КТ, а, следовательно, заглубление уровней в КТ, с одной стороны, и увеличение максимального содержания Cd в них в результате эффекта объемной сегрегации CdSe из окружающих областей КЯ ZnCdSe. Оба эти эффекта, так или иначе, должны привести к увеличению длины волны излучения из КТ CdSe с номинальной толщиной ниже критических значений при сохранении кристаллического совершенства активной области и гетероструктуры в целом.

Оба эти фактора можно учесть при проведении теоретических оценок максимально возможной длины волны излучения из КТ CdSe/ZnCdSe. Для этого была предложена упрощенная модель, в которой КТ CdSe заменяются на КЯ

ZnCdSe с гауссовым профилем изменения состава  $F = V_0 e^{-kx^2}$ , при этом площадь под функцией Гаусса и площадь под эквивалентной прямоугольной КЯ чистого CdSe с номинальной толщиной, равной толщине осаждаемого слоя (2.8 МС в нашем случае), брались равными. Содержание Cd в максимуме гауссовой ямы варьировалось в диапазоне  $x=0.85-0.95$ , параметр уширения КЯ принимался равным 5-7 МС на основании результатов, полученных ранее в работах [102,103] для КТ CdSe/ZnSe, а также из анализа контраста изображения, полученного методом ПЭМ высокого разрешения для химически чувствительного луча ( $g=200$ ) (рисунок 4.8). В предложенной модели КЯ2  $Zn_{1-x_2}Cd_{x_2}Se$  с профилем описываемым функцией Гаусса (КТ CdSe), была размещена в центре прямоугольной КЯ1  $Zn_{1-x_1}Cd_{x_1}Se$  (содержание Cd  $x=0.1-0.5$ , суммарная толщина  $d_1+d_2=1-5$  нм) в матрице с барьерами ZnSe (рисунок 4.9).

Напряжения в структуре учитывались при расчете разрывов зон материалов относительно подложки GaAs (001) на основании модели Ван-де-Валле [91], согласно которой любая деформация может быть разбита на две составляющие: деформацию всестороннего сжатия и деформацию сдвига. В первом приближении изменение энергии дна зоны проводимости пропорционально изменению объема элементарной ячейки

$$\Delta E_c = a_c \frac{\Delta \Omega}{\Omega} = a_c Tr(\varepsilon) = a_c (2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}), \quad (4.1)$$

где  $a_c$  - гидростатический деформационный потенциал для зоны проводимости.

Потолок валентной зоны для легких и тяжелых дырок будет равен

$$\Delta E_{hh} = \frac{1}{3} \Delta_{so} - \frac{1}{2} \delta E \quad (4.2)$$

$$\Delta E_{lh} = -\frac{1}{6} \Delta_{so} + \frac{1}{4} \delta E + \frac{1}{2} \left[ \Delta_{so}^2 + \Delta_{so} \delta E + \frac{9}{4} (\delta E)^2 \right]^{1/2}, \quad (4.3)$$

где  $\delta E = 2b(\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx})$  и  $b$  - сдвиговой деформационный потенциал.

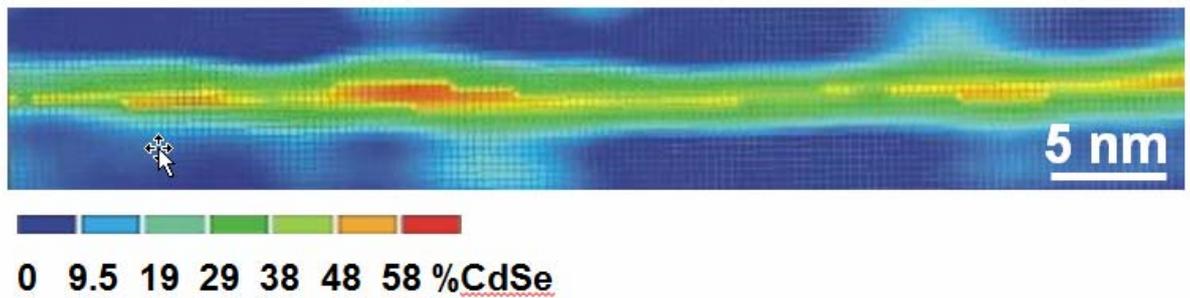


Рисунок 4.8 – Распределение Cd полученное на основании анализа контраста ПЭМ-изображения высокого разрешения для номинальной толщины осаждаемого CdSe ~2.1 нм.

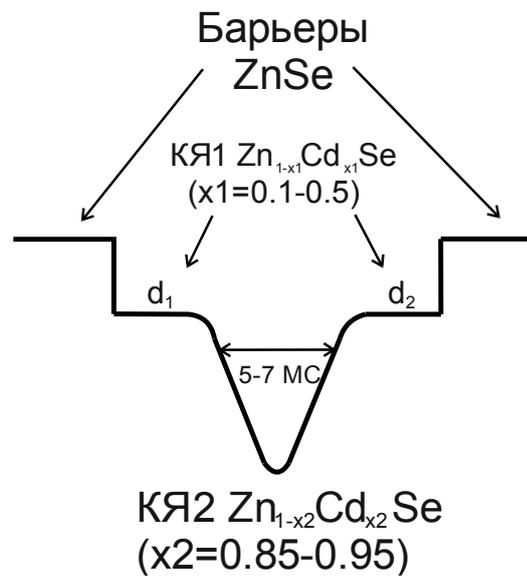


Рисунок 4.9 - Схематическое изображение профиля запрещенной зоны активной области КТ CdSe / КЯ ZnCdSe, используемой в теоретических расчетах.

По аналогии с работой [112] можно считать, что за счет частичной аккомодации упругих напряжений при формировании слоя КТ CdSe, рассогласование системы CdSe/ZnSe по отношению к подложке GaAs составляет ~60% от полного рассогласования.

Для определения уровней размерного квантования в рамках предложенной модели в сложной системе ZnSe/ZnCdSe/CdSe/ZnCdSe/ZnSe (рисунок 4.9) с помощью метода конечных разностей численно решалось уравнение Шредингера. В качестве заранее известных изменяемых параметров принимались: ширина барьеров ( $d_1, d_2$ ) КЯ1  $Zn_{1-x_1}Cd_{x_1}Se$  и содержание Cd ( $x_1$ ) в них, максимальная

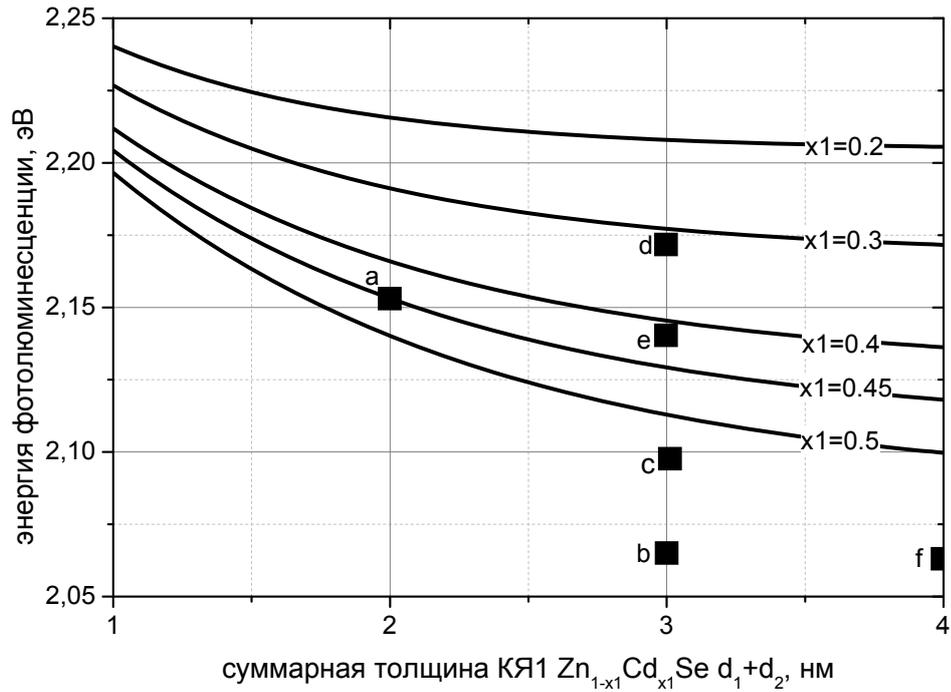
концентрация Cd ( $x_2=0.85-95\%$ ) в эквивалентной КТ CdSe яме гауссова профиля, а также параметр ее уширения (5-7 МС).

Для сопоставления результатов теоретических расчетов ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) и энергий фотолюминесценции экспериментально выращенных структур была использована следующее соотношение между  $E_g$  и энергией максимума пика фотолюминесценции  $E_{pl}$  [113]:

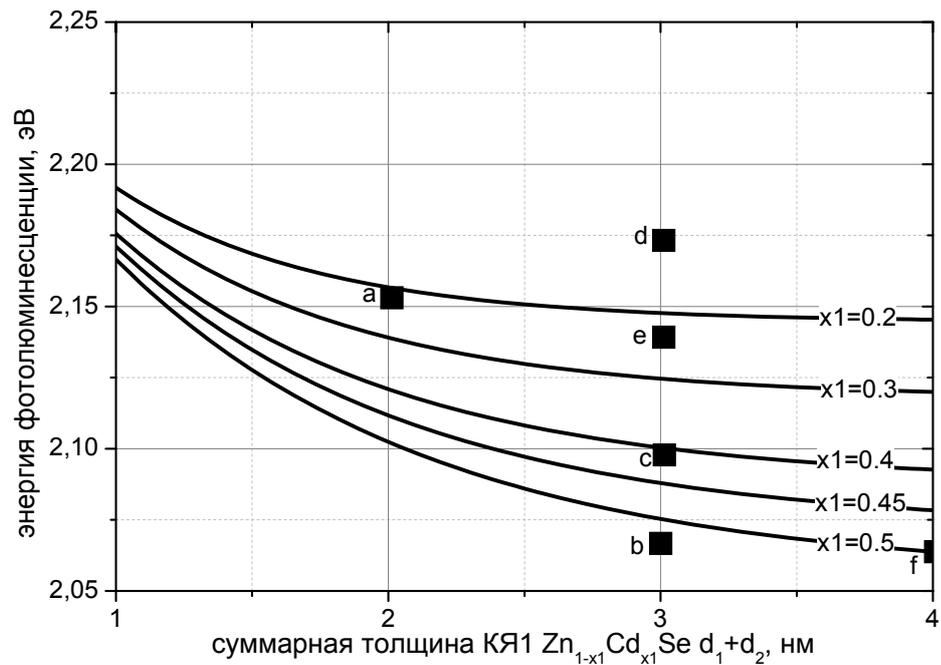
$$E_g = E_{pl} + E_{exc} + 0.6 \cdot E_{FWHM}, \quad (4.4)$$

где  $E_{exc}$  – энергия связи экситона,  $0.6 \cdot E_{FWHM}$  – энергетический сдвиг за счет уширения линии ФЛ слоя КТ (0.6 от ширины пика ФЛ на полувысоте). В настоящей работе энергия связи экситона в КЯ ZnCdSe считалась равной 35 мэВ, за счет того, что радиус экситона много больше вертикального размера слоя КТ, а значит, его волновая функция сжимается, что влияет на его энергетический спектр в целом. В среднем сумма энергии экситона и сдвиг энергии за счет конечной ширины пика ФЛ составляет  $\sim 70$  мэВ. Дополнительно, в рамках предложенной модели гауссовой КЯ были произведены расчеты энергии ФЛ для предельного случая слоя КТ CdSe в барьерах ZnSe, для набора номинальных толщин (рисунок 4.1). В результате было установлено хорошее соответствие полученных данных с экспериментальными результатами, что может служить подтверждением применимости модели.

Зависимости энергий ФЛ из КТ CdSe в матричной КЯ1  $Zn_{1-x_1}Cd_{x_1}Se$  от суммарной толщины КЯ1  $d_1+d_2$  для различного содержания Cd ( $x_1$ ) в матрице, полученные в результате теоретических расчетов в предложенной модели для параметров уширения 5МС и 7 МС представлены на рисунке 4.10а и б, соответственно [A10]. Из рисунков видно, что существует узкий рабочий диапазон толщин матричной КЯ1  $Zn_{1-x_1}Cd_{x_1}Se$ , подходящий для получения излучения из данной сложной активной области КТ CdSe/ КЯ ZnCdSe в желтом диапазоне ( $d_1+d_2=2-4$  нм). При суммарной толщине КЯ1 меньше 2 нм происходит быстрое увеличение энергии излучения, в свою очередь, при  $d_1+d_2 > 4$  нм энергия оптических переходов в КТ CdSe весьма слабо зависит от толщины КЯ1 и определяется главным образом содержанием Cd( $x_1$ ) в КЯ1  $Zn_{1-x_1}Cd_{x_1}Se$ .



а)



б)

Рисунок 4.10 – Результаты теоретических расчетов энергии ФЛ из КТ CdSe аппроксимированных гауссовой КЯ2  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  ( $x=0.95$ ), расположенных в КЯ1  $Zn_{1-y}Cd_ySe$  матрице, с параметром уширения 5 МС (а) и 7 МС (б). ■ - энергии максимумов пиков ФЛ экспериментальных тестовых структур.

Поэтому, по всей видимости, наиболее эффективным способом увеличения длины волны из КТ CdSe в матрице КЯ1  $Zn_{1-x_1}Cd_{x_1}Se$  является увеличение

содержания Cd ( $x_1$ ) в ней при суммарной толщине  $d_1+d_2=3-4$  нм. При этом необходимо четко контролировать соотношение состава КЯ1 и ее толщины, поскольку флуктуации состава в процессе эпитаксиального роста могут привести к релаксации сильных упругих напряжений в активной области.

Для проверки теоретических оценок была выращена серия тестовых гетероструктур с активной областью КТ CdSe/КЯ ZnCdSe методом МПЭ при температуре роста  $T_S = 270-280^\circ\text{C}$  псевдоморфно на подложках GaAs (001) [A10]. На рисунке 4.11 приведены: схематическое изображения профиля валентной зоны тестовых гетероструктур (б) и профиль рассогласования постоянной решетки структуры ( $\Delta a/a$ ) относительно постоянной кристаллической решетки подложки GaAs (а) для тестовых гетероструктур. Структуры включали в себя нижнюю буферную CP2 ZnS<sub>0.15</sub>Se<sub>0.85</sub>/ZnSe с соотношением толщин слоев 3 МС/5 МС и суммарной толщиной 0.1 мкм, при этом соотношение толщин слоев было выбрано таким образом чтобы обеспечить минимальное рассогласование с подложкой. Активная область состояла из одной плоскости КТ CdSe с номинальной толщиной осаждаемого слоя CdSe  $W_{\text{CdSe}} = 2.8$  МС, выращенной в центре напряженной КЯ1 Zn<sub>1-x<sub>1</sub></sub>Cd<sub>x<sub>1</sub></sub>Se ( $d_1=d_2$ ), ограниченной с каждой стороны барьерами ZnSe толщиной 3 нм. Суммарная толщина КЯ1 и содержание Cd варьировались в диапазонах  $d_1+d_2 = 2d_1=2-5$  нм и  $x_1=0.3-0.5$ , соответственно, и оценивались исходя из измеренных с помощью метода ДБОЭ на начальных стадиях эпитаксии в Se-обогащенных условиях скоростей роста слоев ZnSe ( $v_{\text{ZnSe}}$ ) и ZnCdSe ( $v_{\text{ZnCdSe}}$ ) по формуле  $x = (v_{\text{ZnCdSe}} - v_{\text{ZnSe}}) / v_{\text{ZnCdSe}}$ . Для того, чтобы обеспечить воспроизводимость эпитаксиальных процессов, поток Cd и время осаждения КТ CdSe были неизменными во всех тестовых структурах, а изменение содержания Cd ( $x_1$ ) в КЯ1 Zn<sub>1-x<sub>1</sub></sub>Cd<sub>x<sub>1</sub></sub>Se осуществлялось за счет изменения потока Zn. При этом потоки элементов Zn и Cd были выбраны таким образом, чтобы обеспечить контролируемое время осаждения КЯ1 Zn<sub>1-x<sub>1</sub></sub>Cd<sub>x<sub>1</sub></sub>Se требуемой толщины в диапазоне 10-20 сек. В таблице 4.1 приведены параметры активных областей тестовых гетероструктур, а также максимумы пиков ФЛ ( $E_{\text{ФЛ}}$ ), измеренные при температурах 77 и 300К.

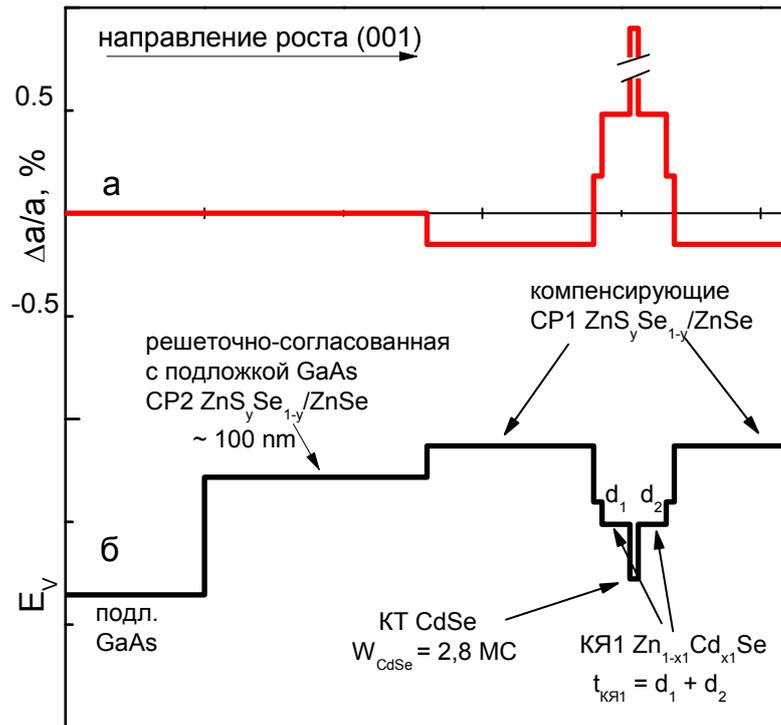


Рисунок 4.11 – Профиль рассогласования параметра решетки  $\Delta a/a$  тестовых гетероструктур с КТ CdSe/КЯ ZnCdSe в направления роста по отношению к подложке GaAs (001) (а) и схематическое изображение профиля валентной (б).

Таблица 4.1. Параметры тестовых гетероструктур с активной областью на основе КТ CdSe/КЯ1 Zn<sub>1-x1</sub>Cd<sub>x1</sub>Se.

Образец	$E_{\text{ФЛ}}$ , эВ (300К)	$\lambda$ , нм (300К)	$E_{\text{ФЛ}}$ , эВ (77К)	$x_1$	$d_1+d_2$ , нм
А	2.134	580	2.183	0.37	2
В	2.065	600	2.116	0.44	3
С	2.097	591	2.144	0.42	3
Д	2.169	571	2.220	0.35	3
Е	2.139	579	2.187	0.38	3
Ф	2.052	604	2.105	0.44	4

Особенно стоит отметить такой ключевой элемент конструкции гетероструктур с КТ CdSe/КЯ1 Zn<sub>1-x1</sub>Cd<sub>x1</sub>Se, как наличие компенсирующих

переменно-напряженных сверхрешеток (CP1)  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}/\text{ZnSe}$ , обладающих напряжением растяжения относительно подложки GaAs [A8]. Их использование позволяет сохранить кристаллическое совершенство гетероструктуры благодаря компенсации сильных напряжений сжатия, возникающих из-за дополнительной КЯ1  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ . При выборе компенсирующих CP1, испытывающих напряжения сжатия как целое, необходимо учитывать, что толщина  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$  барьеров не должна превышать 10 монослоев (МС) 3 нм, а период CP1 должен находиться в диапазоне 10 – 15 МС для обеспечения эффективного транспорта неравновесных носителей заряда вдоль оси CP1 к активной области. Толщины отдельных слоев компенсирующей  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}/\text{ZnSe}$  CP1 выбираются в зависимости от толщины и состава КЯ  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ , на основании уравнения баланса напряжений:

$$f_{\text{ZnCdSe}} \cdot t_{\text{ZnCdSe}} + f_{\text{CP1}} \cdot t_{\text{CP1}} = 0, \quad (4.5)$$

где  $f_{\text{ZnCdSe}}$  и  $t_{\text{ZnCdSe}}$  рассогласование по параметру решетки с GaAs и суммарная толщина КЯ1  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ , а  $f_{\text{CP1}}$  и  $t_{\text{CP1}}$  среднее рассогласование по параметру решетки с GaAs и суммарная толщина CP1  $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}/\text{ZnSe}$ . Результаты расчетов компенсирующих CP1 типа  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}/\text{ZnSe}$  приведены на рисунке 4.12, где толщины слоёв CP1 ( $d_{\text{ZnSe}}$  и  $d_{\text{ZnSSe}}$ ) для удобства выражены в МС. Из рисунка 4.12, в частности, видно, что изопериодичными к GaAs являются CP типа 4 МС- $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}/6$  МС- $\text{ZnSe}$  или 3 МС- $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}/5$  МС- $\text{ZnSe}$ .

На рисунке 4.13 приведены сравнительные спектры низкотемпературной (77К) ФЛ тестовых гетероструктур с КТ CdSe/ КЯ1  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  (Таблица 4.1). В спектрах выделяются интенсивные пики в области низких энергий (2.0-2.2) связанные с излучением из КТ CdSe.

Из анализа спектров следует, что интенсивность излучения из КТ для всех тестовых структур кроме образца F на порядок превышает интенсивность ФЛ из CP2  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}/\text{ZnSe}$  (~2.8 эВ), подтверждая эффективный транспорт электронов и дырок в активную область. Несмотря на то, что структура F в которой КТ CdSe ( $W_{\text{CdSe}} = 2.8$  МС) выращены в матрице КЯ1  $\text{Zn}_{0.56}\text{Cd}_{0.44}\text{Se}$  суммарной толщиной  $d_1+d_2=4$  нм, продемонстрировала наибольшую длину волны излучения 2.09 эВ (592 нм) при  $T=77\text{K}$ , пик люминесценции КТ CdSe в два раза слабее, чем пик от

$\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}/\text{ZnSe}$  что свидетельствует о наличии дефектов в активной области, вызванных частичной релаксацией напряжений. Стоит отметить, что пик ФЛ от КТ CdSe в образце F при  $T=300\text{K}$  имеет максимум на 2.052 эВ (603 нм) и находится в красном спектральном диапазоне, но различим только при очень высоких уровнях накачки.

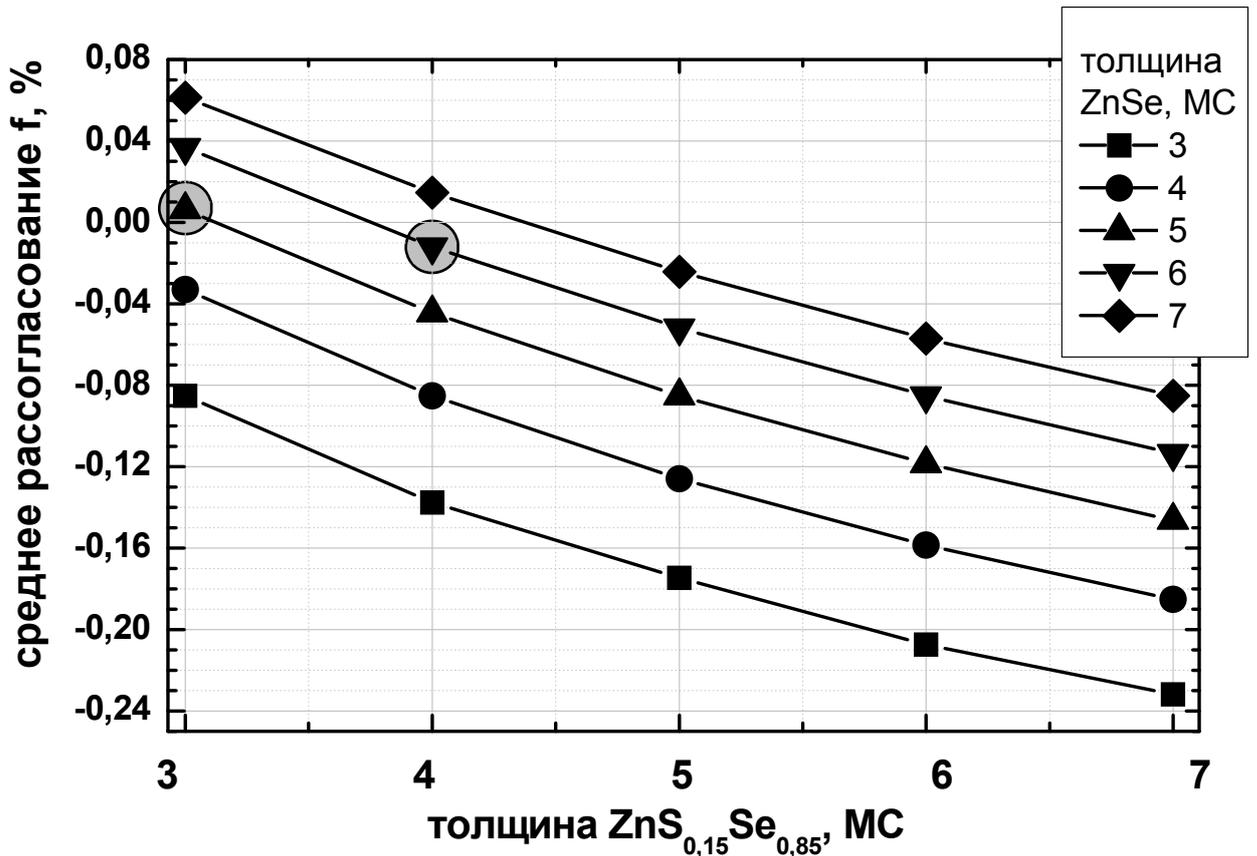


Рисунок 4.12 - Зависимость среднего рассогласования по параметру решетки с подложкой GaAs ( $f$ ) от толщины слоев ZnSSe при различных толщинах слоев ZnSe для CP типа  $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}/\text{ZnSe}$ .

Достаточно интенсивную ФЛ при  $T=300\text{K}$  с длиной волны  $\sim 600$  нм (2.065 эВ) продемонстрировала тестовая гетероструктура В (рисунок 4.14) [A10]. Максимум пика излучения из КТ CdSe находится выше верхней границы желтого спектрального диапазона (590 нм). Значительный спад интенсивности люминесценции КТ CdSe при переходе от 77К к 300К при условии достаточно высокого структурного совершенства, которое удастся достичь благодаря

компенсации упругих напряжений, связан, по всей видимости, с возникновением сравнительно высокой плотности оптически неактивных КТ. Данные ФЛ исследований тестовых гетероструктур продемонстрировали хорошее соответствие с результатами теоретических оценок, выполненных в предложенной модели замещения КТ CdSe ямой КЯ2  $Zn_{1-x_2}Cd_{x_2}Se$  с гауссовым профилем (рисунок 4.10). При содержании Cd в КЯ1  $Zn_{1-x_1}Cd_{x_1}Se$   $x_1 > 0.3$  экспериментальные значения лучше соответствуют расчетам с параметром уширения  $\Gamma_{МС}$ , что вероятнее всего обусловлено увеличением фактора расплыва КТ CdSe в результате эффекта объемной сегрегации Cd из матричных областей КЯ1 при высоком содержании Cd в них.

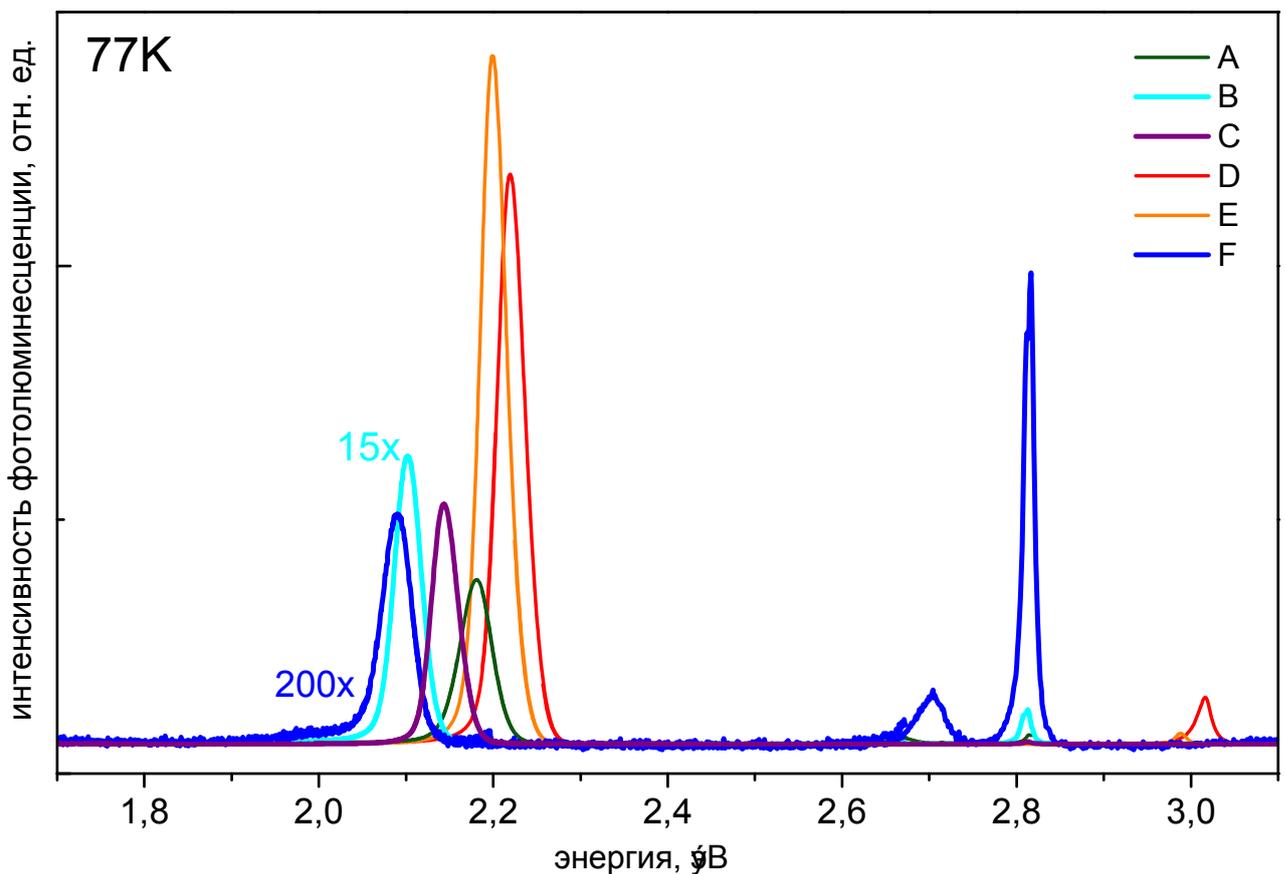


Рисунок 4.13 – Сравнительные спектры низкотемпературной ФЛ (77К) тестовых гетероструктур с КТ CdSe/КЯ1  $Zn_{1-x_1}Cd_{x_1}Se$ .

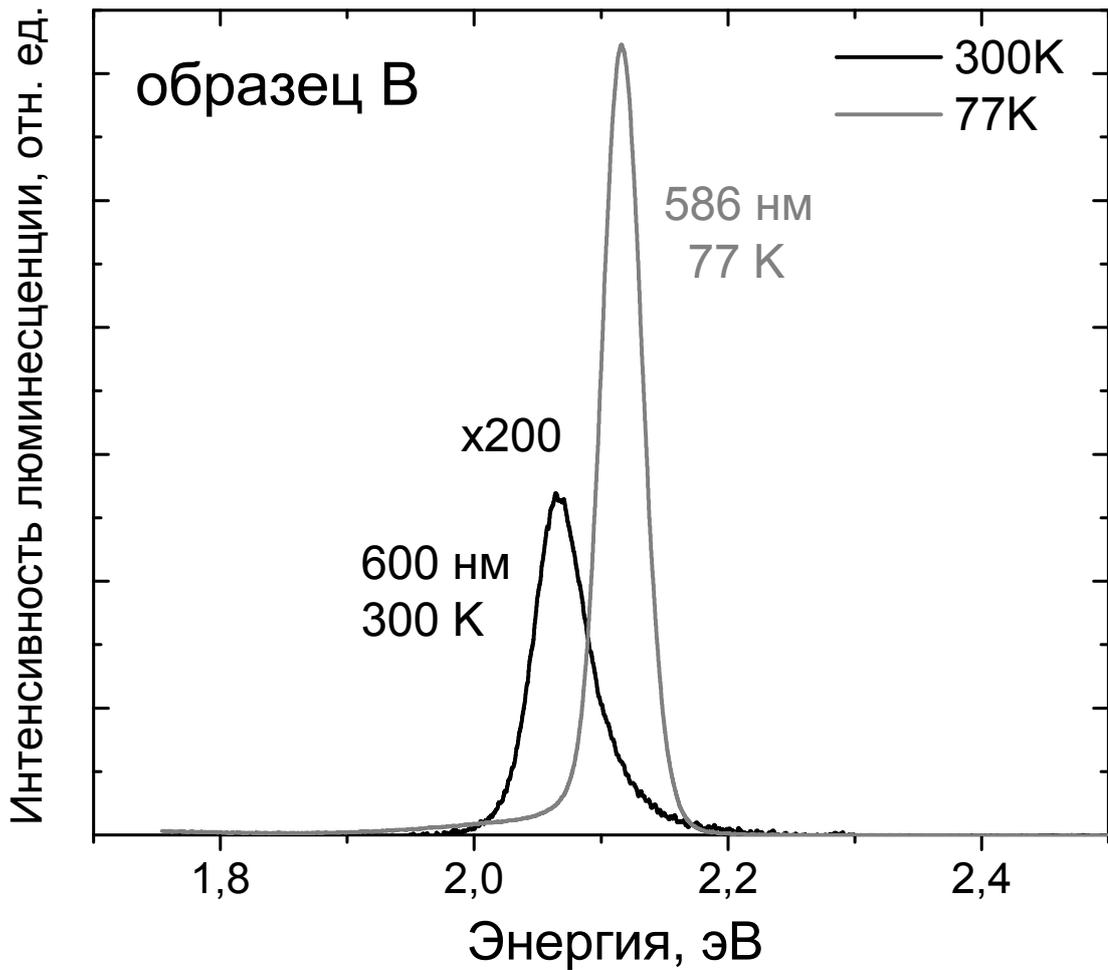


Рисунок 4.14 – спектры ФЛ тестовой гетероструктуры В при 77 и 300К.

Таким образом, в результате теоретических расчетов, подтвержденных экспериментальными результатами, было установлено что использование напряженной КЯ1  $Zn_{1-x}Cd_x/Se$  с высоким содержанием Cd в качестве матрицы КТ CdSe позволяет существенно увеличить длину волны излучения из КТ вплоть до 600 нм ( $T=300K$ ). Тем не менее, реализация активной области КТ CdSe / КЯ1  $Zn_{1-x}Cd_x/Se$  в эффективных лазерных гетероструктурах требует значительного увеличения внутренней квантовой эффективности ФЛ в желтом спектральном диапазоне.

### 4.3. Увеличение эффективности ФЛ из КТ CdSe в матрице КЯ $Zn_{1-x}Cd_xSe$ с использованием асимметричной активной области и реализация эффективной лазерной гетероструктуры желтого спектрального диапазона

В процессе эпитаксиального роста КТ CdSe локальные флуктуации содержания Cd на поверхности  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  выступают в качестве дополнительных центров зародышеобразования вследствие несколько искаженной латеральной постоянной решетки. Это в свою очередь приводит к снижению однородности массива КТ, в отличие от случая зарождения КТ CdSe на бинарной поверхности ZnSe, когда образование КТ происходит только за счет аккомодации упругих напряжений. Для увеличения однородности массива КТ активная область на основе КТ CdSe в напряженной КЯ  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  может быть реализована в асимметричном виде, в котором КТ CdSe формируются на поверхности ZnSe с последующим наращиванием КЯ  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  суммарной толщиной  $d_1+d_2$ . В этом случае, дополнительно, следует ожидать увеличения максимального содержания Cd в КТ в условиях более продолжительной сегрегации Cd из КЯ в процессе роста, по сравнению с симметричным случаем, в котором КТ CdSe формируются в середине КЯ  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , так как сегрегация может происходить только во время роста верхнего плеча матричной КЯ ZnCdSe.

Для сравнения активных областей двух типов на подложках GaAs (001) методом МПЭ при  $T_{подл}=290^\circ C$  были выращены гетероструктуры, включающие в себя нижний и верхний ограничивающие слои четверного твердого раствора  $Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.15}Se_{0.85}$  толщиной 1.2 мкм и 20 нм соответственно, верхнюю и нижнюю компенсационные волноводные сверхрешетки  $ZnS_{0.15}Se_{0.85}/ZnSe$  с суммарными толщинами по 50 нм, верхний и нижний 3нм барьеры ZnSe и активную область с КТ CdSe номинальной толщиной 2.5 нм в КЯ1  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}Se$  суммарной толщиной 3 нм [A19]. В структуре #T1 на ZnSe сначала было выращено нижнее плечо КЯ1 толщиной  $d_1=1.5$  нм на которую осаждались КТ CdSe с последующим наращиванием верхней частью КЯ1 толщиной  $d_2=1.5$  нм. В

структуре #Т2 КТ CdSe были выращены на поверхности ZnSe после чего сверху осаждалась КЯ1  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}Se$  толщиной  $d_1+d_2=3$  нм.

Номинальная толщина осаждаемого слоя CdSe была выбрана равной 2.5 МС для того, чтобы в случае объемной сегрегации из прилегающих областей  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}Se$  избежать формирования дефектных оптически неактивных точек. Схематическое изображение профилей валентной зоны активной области тестовых гетероструктур #Т1 и #Т2 приведены на рисунках 4.15а и 4.15б соответственно.

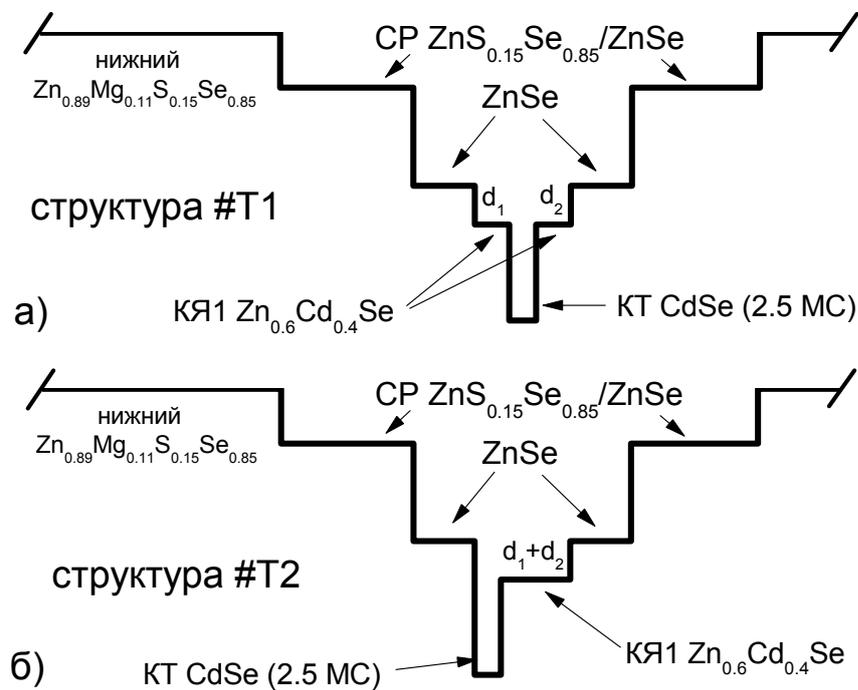


Рисунок 4.15 – Схематическое изображение профилей валентной зоны активной области тестовых гетероструктур #Т1(а) и #Т2(б).

Качественно, однородность КТ CdSe в тестовых гетероструктурах #Т1 и #Т2 оценивалась на основании анализа контраста изображений ПРЭМ с регистрацией высокоугловых прошедших электронов, полученных в геометрии поперечного сечения. На рисунках 4.16 и 4.17 представлены снимки ПРЭМ для гетероструктур #Т1 и #Т2 соответственно, а также анализ распределения интенсивности контраста в них.

Так как высокоугловые прошедшие электроны чувствительны к составу, анализ распределения интенсивностей, выполненный для снимков ПРЭМ, позволяет качественно судить о характере распределения Cd в активной области CdSe/Zn(Cd)Se. Стоит отметить, что для выполнения более точных количественных оценок необходимо сложное моделирование изображений, которое не являлось целью настоящей работы, а также получение изображений ПРЭМ необходимой четкости.

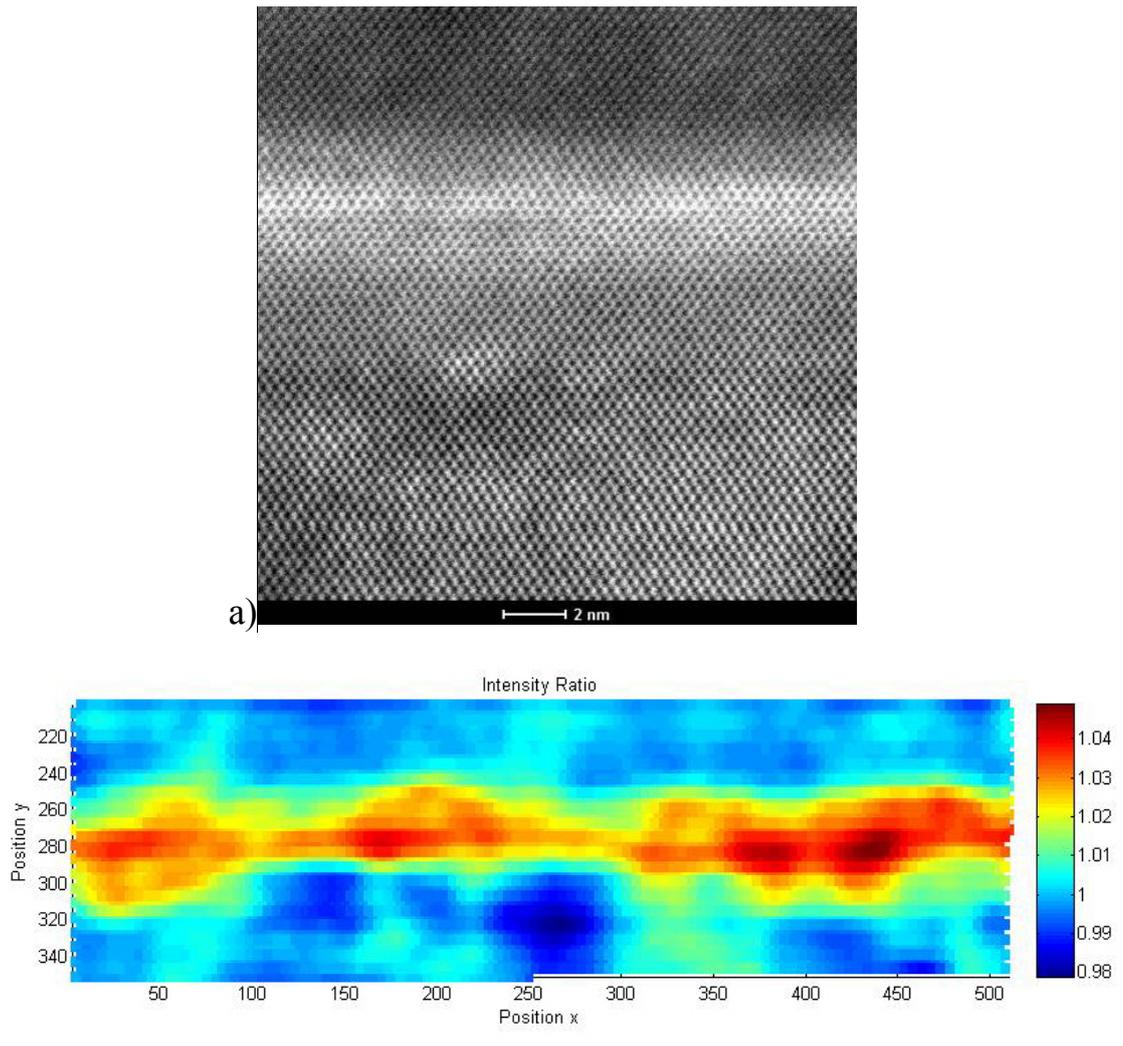


Рисунок 4.16 – Изображение ПРЭМ для тестовой структуры #T1(a) вместе с анализом распределения интенсивности химического контраста в нем (б).

На изображениях ПРЭМ 4.16а и 4.17а отчетливо видны интерфейсы между матрицей ZnSe и активной областью Zn(Cd)Se, при этом большая интенсивность соответствует более высокому содержанию Cd. Из анализа распределения

интенсивностей (рисунки 4.16б и 4.17б) видно, что в случае асимметричной активной области структуры #Т2 (рисунок 4.17б) области с высоким содержанием Cd (красный цвет) имеют меньший размер, более однородны и расположены вблизи нижнего интерфейса. В симметричном случае активная область представляет собой конгломерат крупных областей с увеличенным содержанием Cd, сильно различающихся по размерам. Естественно предположить, что крупные области являются оптически неактивными КТ вследствие превышения критического размера, но вместе с тем могут служить эффективным центром сбора неравновесных носителей заряда.

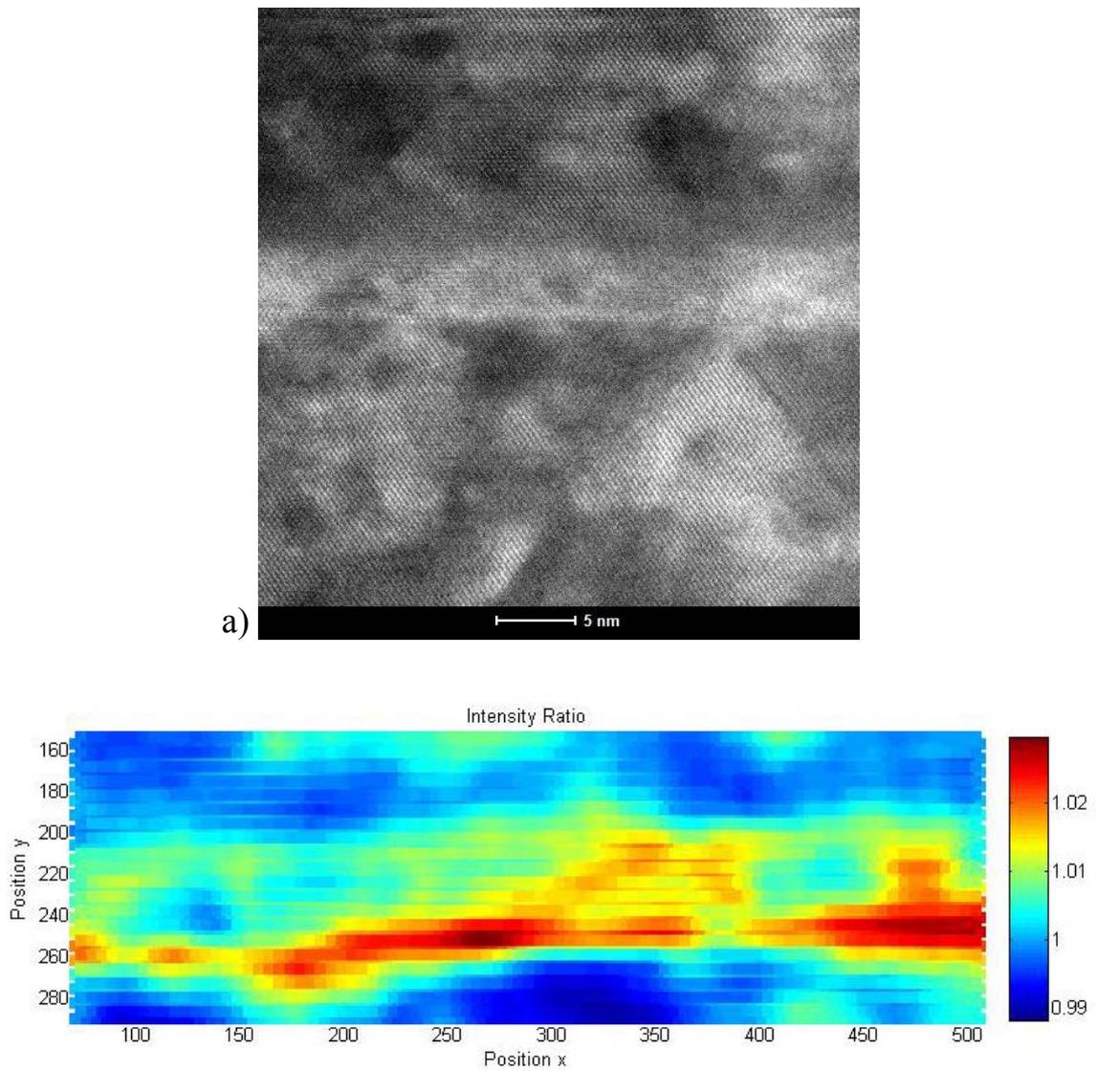


Рисунок 4.17 – Изображение ПРЭМ для тестовой структуры #Т2(а) а также анализ распределения интенсивности в нем (б).

Полученные из анализа ПРЭМ изображений результаты были так же подтверждены микрофотографиями ПЭМ активной области, выполненными с поверхности образца и приведенными на рисунке 4.18а (#Т1) и 4.18б (#Т2).

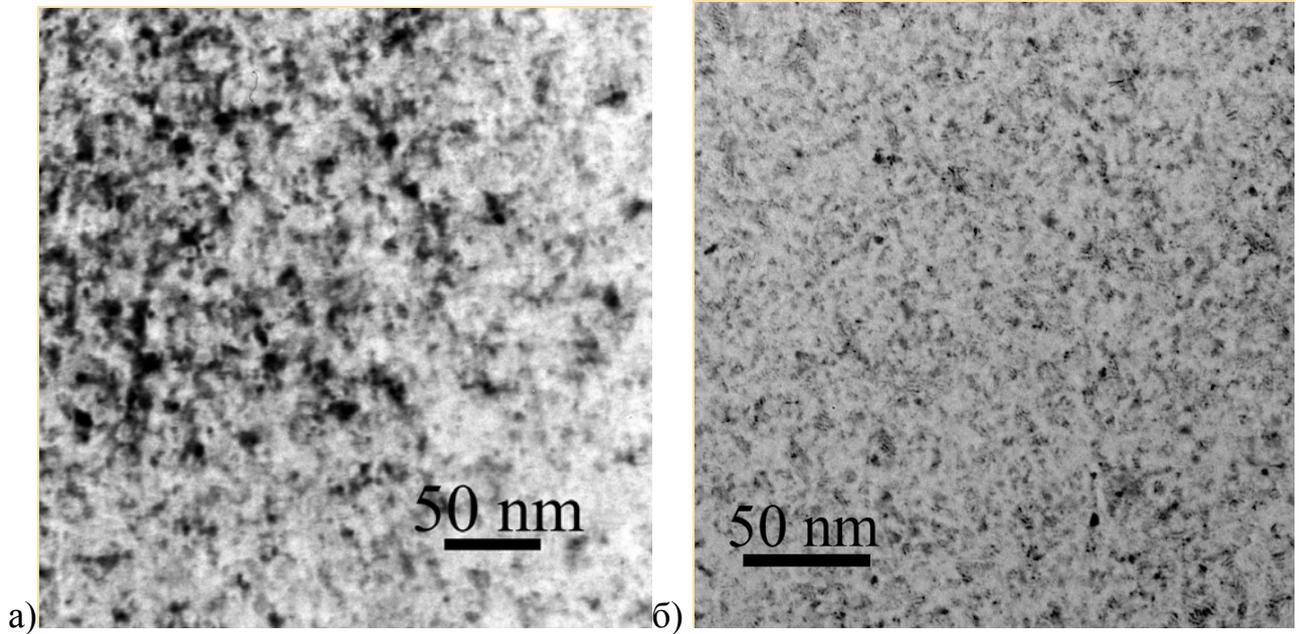
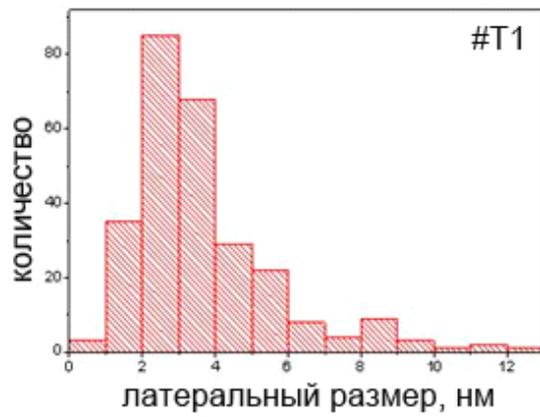
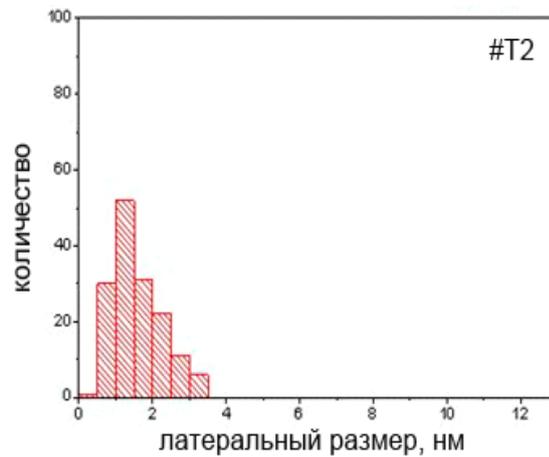


Рисунок 4.18 – Изображения, полученные методом ПЭМ в геометрии с поверхности образца для структур #Т1 (а) и #Т2 (б).

Видно, что в случае симметричной активной области (а) ГС #Т1 темные пятна, которые соответствуют КТ CdSe, более неоднородны по размерам, чем в случае асимметричной активной области ГС #Т2 (б). На ПЭМ изображении для ГС #Т1 присутствует значительное количество крупных КТ, которые отсутствуют на изображении для ГС #Т2. На рисунке 4.19 построены гистограммы распределения КТ CdSe, сделанные на основе ПЭМ изображений на рисунке 4.18. Стоит отметить, что в случае асимметричной активной области латеральные размеры КТ CdSe не превышают 4нм (рисунок 4.19б)



а)



б)

Рисунок 4.19 – Гистограммы распределения КТ CdSe по латеральным размерам для ГС #Г1 и #Г2, полученные на основании анализа ПЭМ изображений в геометрии с поверхности образца (рисунок 4.18).

Структура #Г2 продемонстрировала более высокую интенсивность низкотемпературной люминесценции чем #Г1 с заметным сдвигом максимума пика ФЛ в длинноволновую сторону (рисунок 4.20). Более высокая энергия максимума люминесценции в структуре #Г1 по всей видимости связана с тем что, при осаждении КТ CdSe на неоднородную поверхность матричной КЯ1  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  происходит сегрегация Cd из КТ в области КЯ1 обогащенные Cd, при этом снижается максимальное содержание Cd в самих КТ. Так как области обогащенные Cd в КЯ1 распределены неоднородно, этот эффект приводит к еще большему увеличению неоднородности формируемого массива КТ. Стоит отметить что данный эффект наиболее вероятен при содержании Cd в КЯ1  $x_1 > 0.4$ . Поэтому ассиметричная активная область с КТ CdSe, выращенными на ZnSe с

последующим наращиванием КЯ1  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  ( $x > 0.4$ ), более предпочтительна для лазерных гетероструктур излучающих в желтом спектральном диапазоне, поскольку способствует одновременно и формированию более однородного массива КТ на поверхности ZnSe, и более однородному и длительному процессу сегрегации Cd на КТ при наращивании слоем матричной КЯ1 при одинаковой величине упругих напряжений, введенных в активную область.

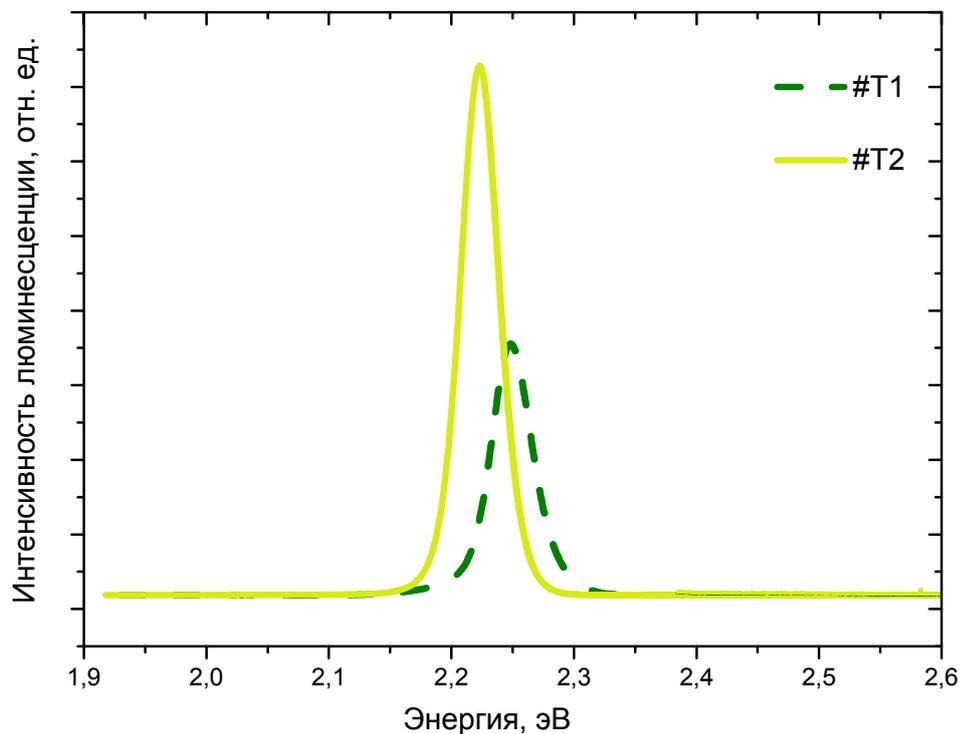


Рисунок 4.20 – Спектры ФЛ ( $T=77K$ ) тестовых гетероструктур #Т1 и #Т2, записанные в идентичных условиях возбуждения.

С использованием ассиметричной активной области методом МПЭ псевдоморфно на подложках GaAs (001) были выращены лазерные гетероструктуры. Их конструкция включала в себя нижний и верхний ограничивающие слои четверного твердого раствора  $Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.15}Se_{0.85}$  толщиной 1.2 мкм и 20 нм соответственно, волновод с переменным показателем преломления на основе короткопериодных СР  $Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.15}Se_{0.85}/ZnSe$ ,

оптимизированный для одной вставки КТ CdSe в активной области (глава 3), нижнюю и верхнюю компенсационные волноводные СР  $ZnS_{0.15}Se_{0.85}/ZnSe$ , верхний и нижний 3нм барьеры ZnSe и асимметричную активную область с 2.8 МС КТ CdSe, выращенными на ZnSe с последующим заращиванием КЯ1  $Zn_{1-x_1}Cd_{x_1}Se$  (см. Таблицу 4.2).

Таблица 4.2. Параметры активной области лазерных гетероструктур желтого спектрального диапазона.

Образец	КТ CdSe	$x_1$	$d_1+d_2$ , нм
#LH11	2.8 МС	0.35	3
#LH12	2.8 МС	0.5	2

Оценка кристаллического совершенства лазерных гетероструктур была проведена с помощью исследований РД и ПЭМ высокого разрешения. На рисунке 4.21 в качестве примера приведен спектр РД для лазерной гетероструктуры #LH12, обладающей большими напряжениями сжатия (более вероятна релаксация напряжений) в активной области благодаря более высокому содержанию Cd  $x_1=0.5$  в КЯ1. Сравнение экспериментальных кривых качания  $\Theta-2\Theta$  РД с результатами моделирования позволило установить, что отклонение полученных параметров лазерных гетероструктур от заданных составляет менее 10%, в частности для структуры #LH12, период компенсационной СР  $ZnS_{0.15}Se_{0.85}/ZnSe$  составил 3.8 нм вместо заданных 3.6 нм. Наличие четких сателлитов от (+1 и -1) СР  $ZnS_{0.15}Se_{0.85}/ZnSe$ , узкий и интенсивный пик от слоя  $Zn_{0.89}Mg_{0.11}S_{0.17}Se_{0.83}$  (положение пика = -144 угл. сек.) свидетельствуют о высоком структурном совершенстве, которое во многом удалось достичь благодаря компенсации напряжений в структуре даже при высоком содержании Cd в матричной КЯ1  $x_1=0.5$ .

Изображение, полученное с использованием ПРЭМ с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов, для лазерной гетероструктуры #LH11 (рисунок 4.22а) позволило выявить планарность интерфейсов СР и активной

области. Активная область отчетливо видна в качестве яркой контрастной полосы, при этом хорошо различима плоскость КТ CdSe на нижней границе КЯ1  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . Анализ распределения интенсивности химического контраста позволяет судить о характере распределения Cd в активной области (рисунок 4.22б). Так видно, что КТ CdSe в активной области однородно распределены вблизи нижнего интерфейса ZnSe/CdSe. При этом наблюдается эффект сегрегации из КЯ ZnCdSe, о чем свидетельствует наличие областей в верхней КЯ ZnCdSe с пониженным содержанием Cd. Отсутствие протяженных дефектов на снимках ПРЭМ позволяет судить о высоком кристаллическом совершенстве выращенных гетероструктур, что подтверждает данные рентгеноструктурных исследований.

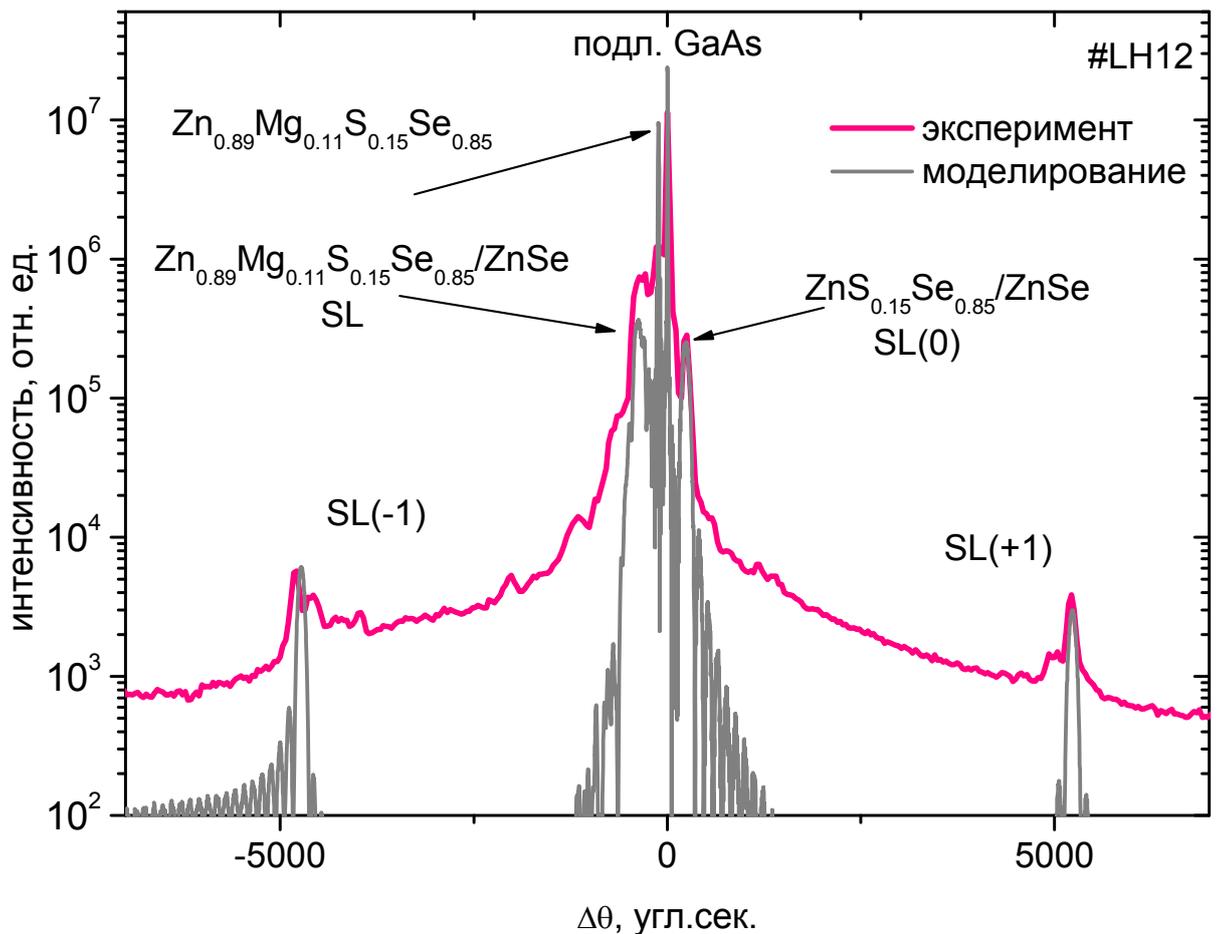


Рисунок 4.21 - Экспериментальная и расчетная кривые  $(\Theta-2\Theta)$  РД лазерной структуры #LH12.

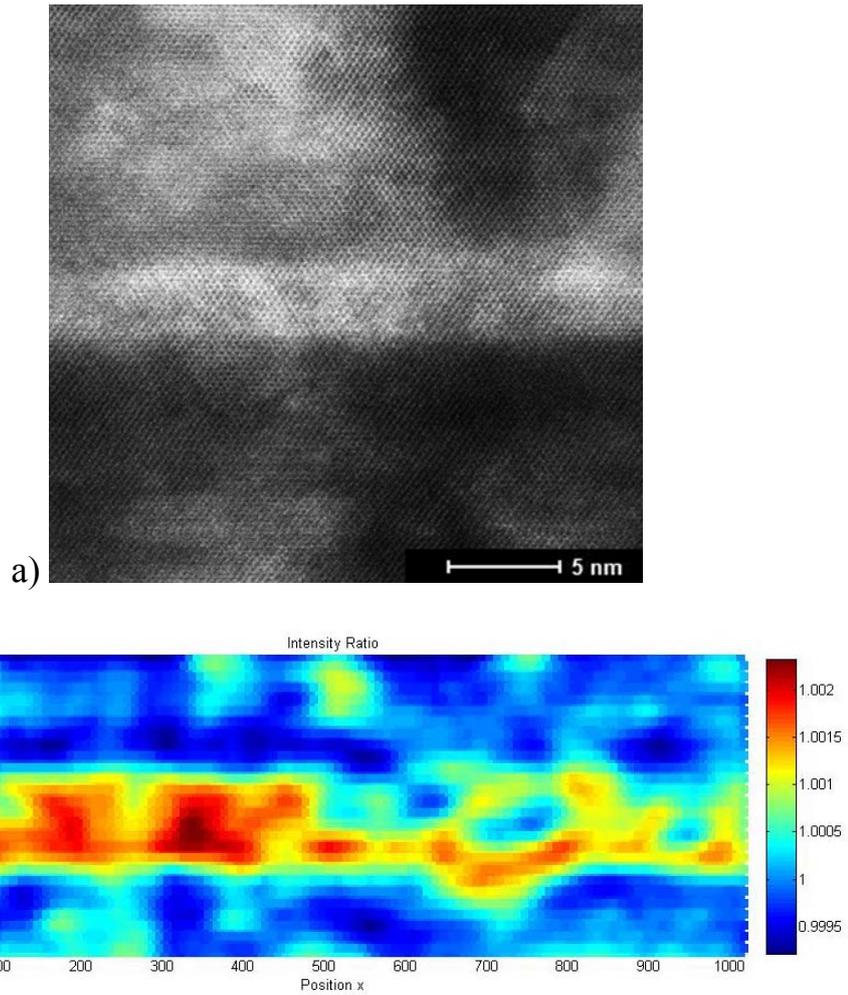
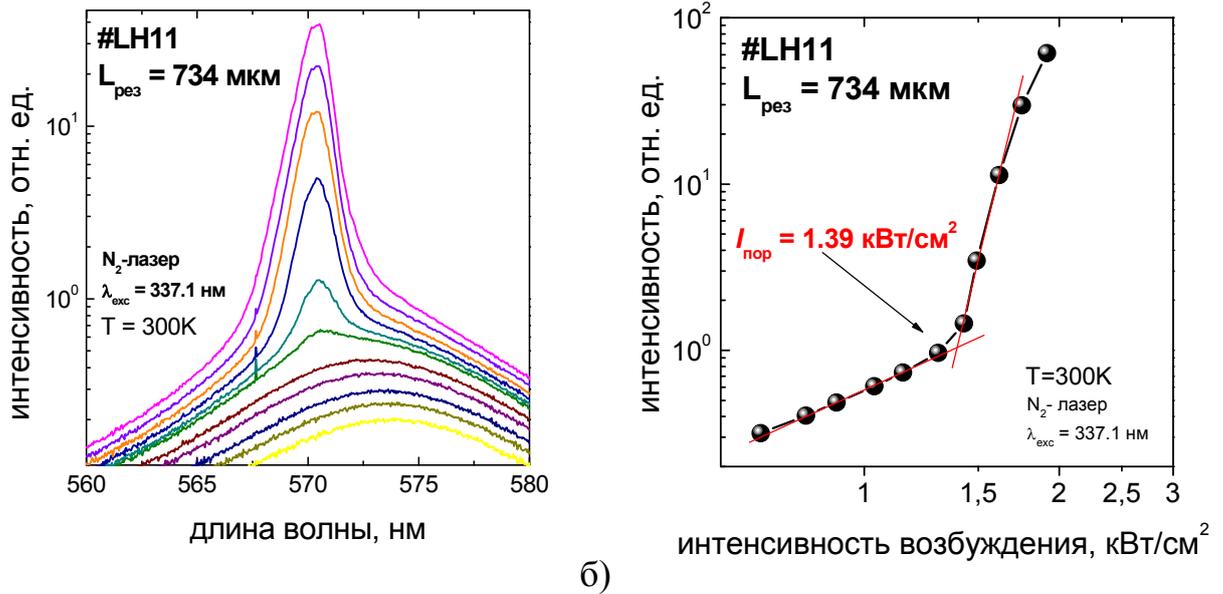


Рисунок 4.22 – Снимок, полученный в геометрии поперечного сечения с использованием ПРЭМ лазерной гетероструктуры #LN12 (а) и анализ распределения интенсивности химического контраста (б).

Обе структуры продемонстрировали лазерную генерацию при комнатной температуре (300К) в желтом диапазоне видимого спектра [A19]. На рисунке 4.23 представлены спектры излучения, измеренные при  $T=300\text{K}$  с торца лазера #LN11 с длиной резонатора 734 мкм (а), и интегральная интенсивность этого излучения в зависимости от интенсивности накачки (б). Как видно из рисунка, при интенсивности накачки  $\sim 1.27 \text{ кВт/см}^2$  на фоне широкой полосы ФЛ возникает узкий пик лазерного излучения с длиной волны 573 нм на нижней границе желтого спектрального диапазона. Пороговая плотность мощности импульса накачки составила величину  $\sim 1.4 \text{ кВт/см}^2$  (см. рис. 4.23(б)), сравнимую с лучшими



а) б) Рисунок 4.23 - Спектры излучения при различном уровне накачки, измеренные с торца лазерной гетероструктуры #LH11 с длиной резонатора 734 мкм (а) и интегральная интенсивность этого излучения в зависимости от импульсной плотности мощности накачки (б).

пороговыми характеристиками лазеров зеленого спектрального диапазона на основе полупроводников  $A^2B^6$  (см. главу 3). Лазерная гетероструктура #LH12 продемонстрировала при  $T=300K$  генерацию на длине волны  $\lambda=593$  нм при длине резонатора  $L_{cav} = 519$  мкм (рисунок 4.24б), что является абсолютным рекордом для структур, решеточно-согласованных с подложкой GaAs (100). Пороговая плотность мощности составила при этом  $2.53$  кВт/см<sup>2</sup> [A18, A19] Таким образом применение в лазерных гетероструктурах асимметричной активной области, в которой КТ CdSe выращиваются на ZnSe с последующим заращиванием КЯ1  $Zn_{1-x_1}Cd_{x_1}Se$ , позволяет получить генерацию при комнатной температуре с длиной волны во всем желтом спектральном диапазоне, вплоть до 593 нм. При этом использование волноводных СР  $ZnS_{0.15}Se_{0.85}/ZnSe$ , компенсирующих упругие напряжения в активной области, позволяет сохранить высокое кристаллическое совершенство лазерных гетероструктур в условиях решеточного согласования с подложками GaAs (001).

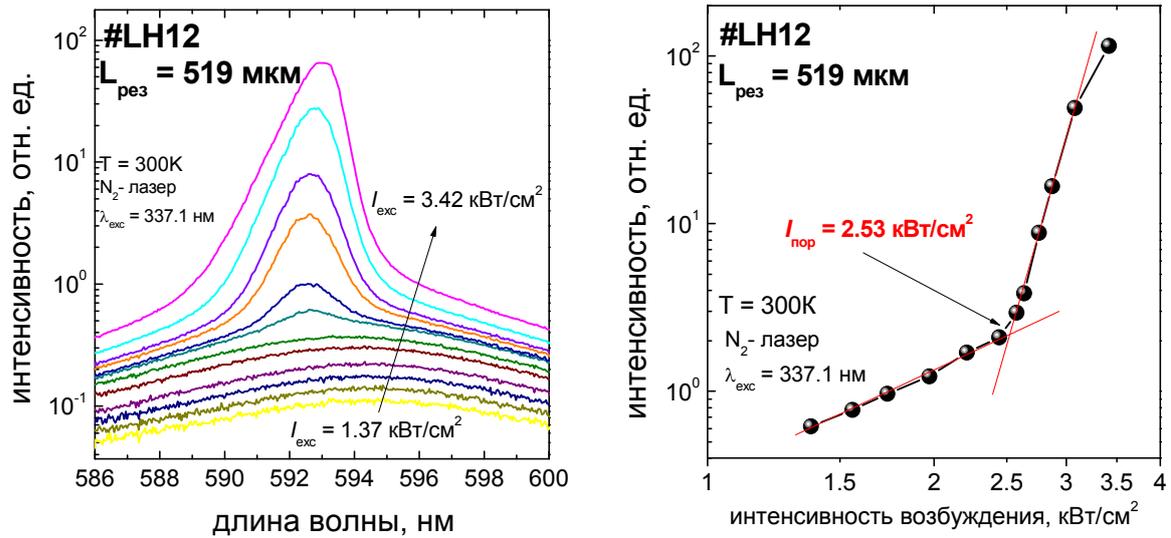


Рисунок 4.24 - Спектры излучения при различном уровне накачки, измеренные с торца лазерной гетероструктуры #LH12 с длиной резонатора 519 мкм (а) и интегральная интенсивность этого излучения в зависимости от импульсной мощности накачки (б).

Низкие значения пороговых характеристик выращенных лазерных гетероструктур делают их перспективными кандидатами для создания компактных инжекционных  $A^2B^6/A^3N$  лазерных конвертеров желтого спектрального диапазона (570-590 нм).

## Глава 5. Разработка конструкции и исследование свойств лазерных конверторов $A^2B^6/A^3N$ для зеленого и желтого спектрального диапазона

Как упоминалось во введении, первый эффективный лазерный конвертер  $A^2B^6/A^3N$  излучающий в зеленом спектральном диапазоне был реализован в работах нашей лаборатории в 2007 г.[10], в нем оптически накачиваемый синий ( $\lambda=452-458$  нм) лазер с множественными КЯ InGaN/GaN осуществлял прямую оптическую накачку лазерной гетероструктуры с КТ CdSe с волноводом с постоянным показателем преломления (пороговая плотность мощности  $\sim 2.5$  кВт/см<sup>2</sup>). Была продемонстрирована выходная импульсная оптическая мощность  $\sim 3$  Вт и достигнут коэффициент конверсии  $\sim 14\%$  на длине волны 540 нм (300 К).

Следующим шагом на пути создания компактного прибора, выполненным уже в рамках данной диссертационной работы являлась реализация инжекционного лазерного конвертера, в котором накачка нелегированной  $A^2B^6$  лазерной гетероструктуры осуществляется инжекционным  $A^3N$  лазерным диодом (ЛД). Стоит отметить что, оптимальная длина волны накачки составляет  $\sim 400-450$  нм, поскольку соответствует диапазону поглощения CP волновода ZnSSe/ZnSe, обладающего при 300К высокой эффективностью транспорта носителей заряда к КТ CdSe. Единственным подходящим коммерческим ЛД на момент начала данной диссертационной работы являлся гомоэпитаксиальный InGaN/GaN лазер (фирма TopGaN), излучающий на длине волны  $\lambda \sim 416$  нм с максимальной импульсной выходной мощностью  $P_{\text{pulse max}} = 2$  Вт. Использование вышеописанного ЛД для накачки лазерных гетероструктур с волноводом с постоянным показателем преломления с двумя и пятью плоскостями КТ CdSe в активной области, позволило получить генерацию лишь при сравнительно небольшом превышении над порогом. Пороговая мощность для ГС с двумя плоскостями КТ CdSe составила 1.6 Вт, что является близким значением к предельной импульсной выходной мощности использованного ЛД. Коэффициент конверсии оказался при этом очень мал и составил менее 0.1%. Лазерная ГС с

пятью плоскостями КТ CdSe в активной области продемонстрировала генерацию с пороговой мощностью накачки 0.8 Вт. В этом случае была достигнута максимальная выходная импульсная мощность 8 мВт с коэффициентом конверсии ~1% [A1].

Для увеличения эффективности конверсии а, следовательно, для обеспечения максимально возможного превышения мощности накачки над пороговой, была определена оптимальная длина резонатора  $A^2B^6$  части, обеспечивающая минимальную пороговую мощность накачки. Хорошо известно, что зависимость порогового тока  $I_{nop}$  от длины резонатора  $L_{рез}$  имеет минимум при фиксированной ширине полоска возбуждения  $d$  [113]. Пороговая мощность может быть выражена в экспоненциальной форме с использованием формулы 3.6 как

$$P_{nop} = I_{nop} S = I_{nop} L_{рез} d = \frac{I_T}{\eta_i} \exp \left( \frac{\alpha_i + \frac{1}{L_{рез}} \ln \left( \frac{1}{R} \right)}{\Gamma G_0} \right) L_{рез} d, \quad (5.1)$$

где  $S$  – площадь полоска возбуждения, а  $d$  – ширина этого полоска. Подставляя в выражение (5.1) значения внутренних параметров лазерных гетероструктур определенные в параграфе 3.4 можно построить зависимость пороговой мощности от  $L_{рез}$ . На рисунке 5.1 приведена зависимость пороговой мощности от длины резонатора для лазерной ГС #LN1 вместе с экспериментально определенными значениями пороговой мощности при накачке  $N_2$ -лазером ( $\lambda=337$  нм). Видно, что теоретическая кривая хорошо согласуется с экспериментальными данными, при этом оптимальная длина резонатора находится в диапазоне 100-160 нм. Стоит отметить, что внутренние параметры, использованные при расчете зависимости, были определены при накачке  $N_2$  – лазером. Но поскольку сравнение спектров ФЛ измеренных при накачке на длинах волн 416 нм и 337 нм не выявило существенной разницы, зависимости пороговой мощности от длины резонатора должны быть похожи. Таким образом, при накачке  $A^2B^6$  лазера излучением InGaN ЛД наиболее оптимальная длина резонатора находится в диапазоне 100-160 нм [A11].

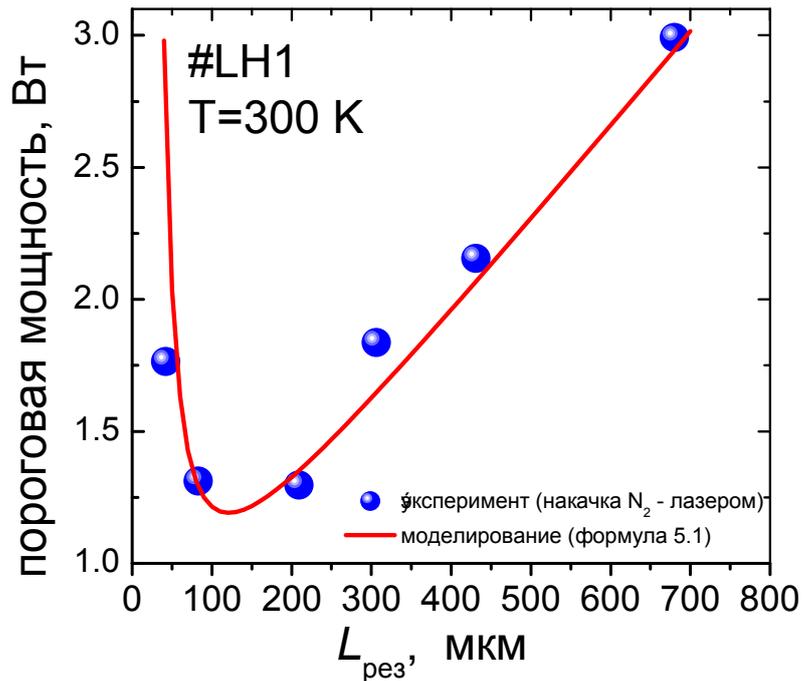


Рисунок 5.1 – Зависимость пороговой мощности от длины резонатора ГС #LN1.

Наилучшие результаты для ГС #LN1 при накачке InGaN ЛД ( $\lambda=416$  нм) были получены при длине резонатора  $L_{рез}=139$  мкм. Излучение ЛД фокусировалось в полосу с помощью короткофокусной цилиндрической линзы. Фокусирующая система была настроена таким образом, чтобы обеспечить максимальную плотность мощности накачки в полоске с длиной немного превышающей длину резонатора лазера #LN1. На рисунке 5.2 изображены спектры ФЛ образца #LN1 при различной мощности накачки. При мощности накачки  $P_{exc}>0.6$  Вт, наблюдается резкое сужение пика ФЛ и возрастание его интенсивности. Центр пика лазерной генерации находится на длине волны  $\lambda_{лаз}=523$  нм, при этом излучение имеет ТЕ-поляризацию. На рисунке 5.3 приведены зависимости внешней квантовой эффективности(а) и выходной мощности(б) для #LN1.

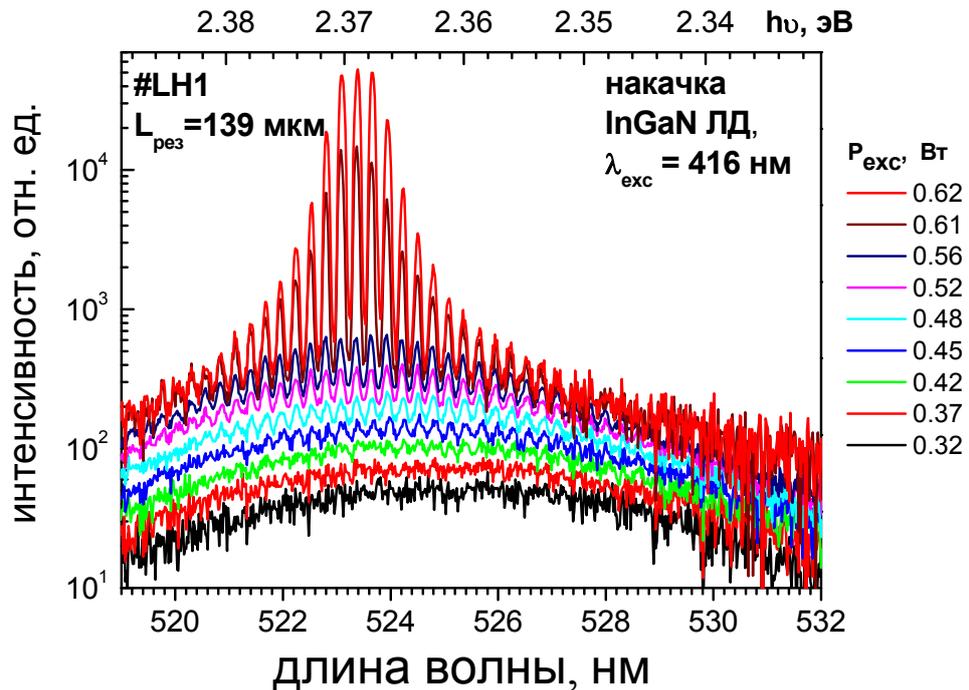
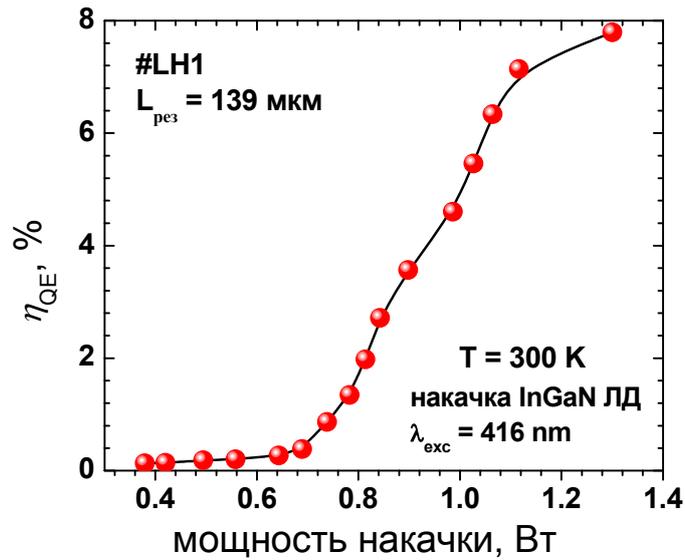


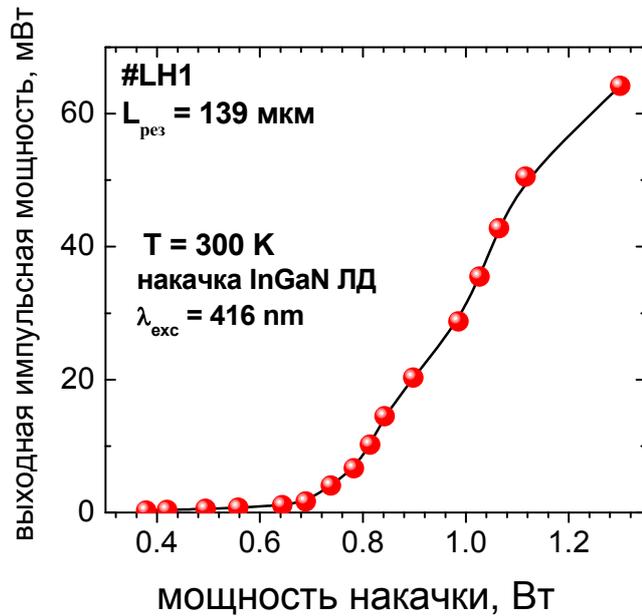
Рисунок 5.2 - Спектры торцевой ФЛ образца #LN1 при различной мощности накачки.

Лазер на основе гетероструктуры #LN1 с волноводом с постоянным показателем преломления при накачке InGaN ЛД ( $\lambda=416$  нм) продемонстрировал эффективность конверсии  $\sim 8\%$  и выходную импульсную мощность 65 мВт при мощности накачки ЛД  $P_{\text{exc}}=1.3$  Вт [A11].

Построение зависимости пороговой мощности от длины резонатора (формула 5.1) на основании экспериментально полученных значений внутренних лазерных параметров для ГС #LN2 (рисунок 5.4) с пятью плоскостями КТ CdSe в активной области и с волноводом с переменным показателем преломления позволило скорректировать оптимальную длину резонатора для достижения минимальной пороговой мощности, которая в этом случае составила  $\sim 100$  мкм.



а)



б)

Рисунок 5.3 – зависимости внешней квантовой эффективности (а) и выходной мощности (б) для образца #LH1.

Построение зависимости пороговой мощности от длины резонатора (формула 3.6) на основании экспериментально полученных значений внутренних лазерных параметров для ГС #LH2 (рисунок 5.4) с пятью плоскостями КТ CdSe в активной области и с волноводом с переменным показателем преломления позволило скорректировать оптимальную длину резонатора для достижения минимальной пороговой мощности, которая в этом случае составила  $\sim 100$  мкм.

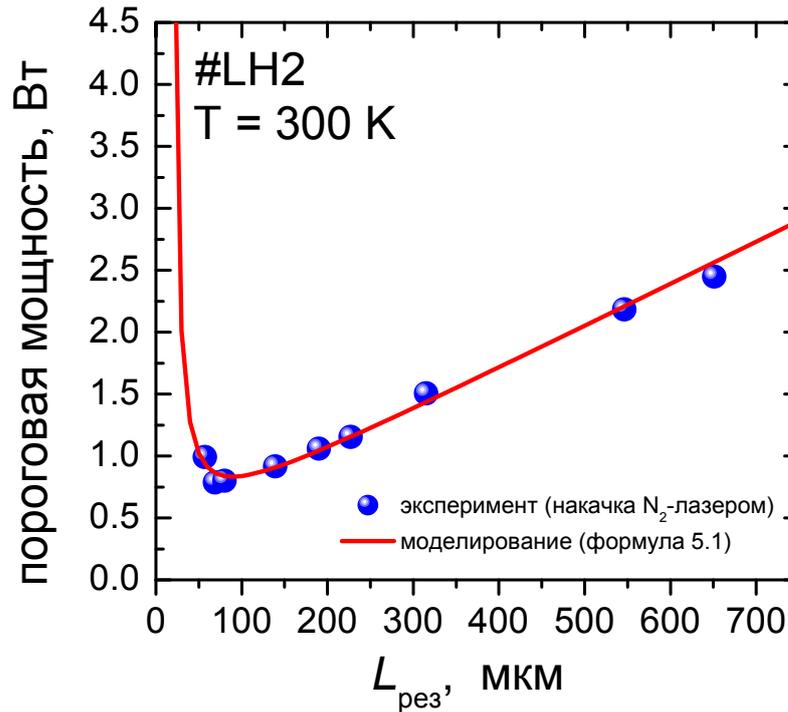
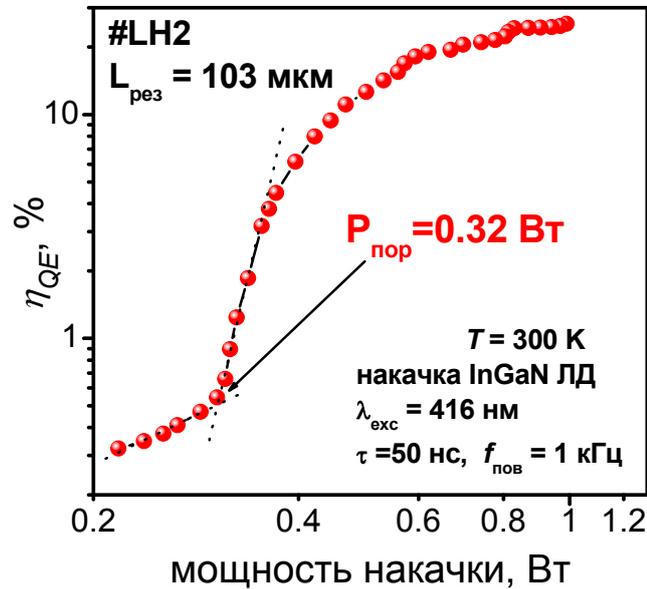


Рисунок 5.4 – Зависимость пороговой мощности от длины резонатора ГС #LN2.

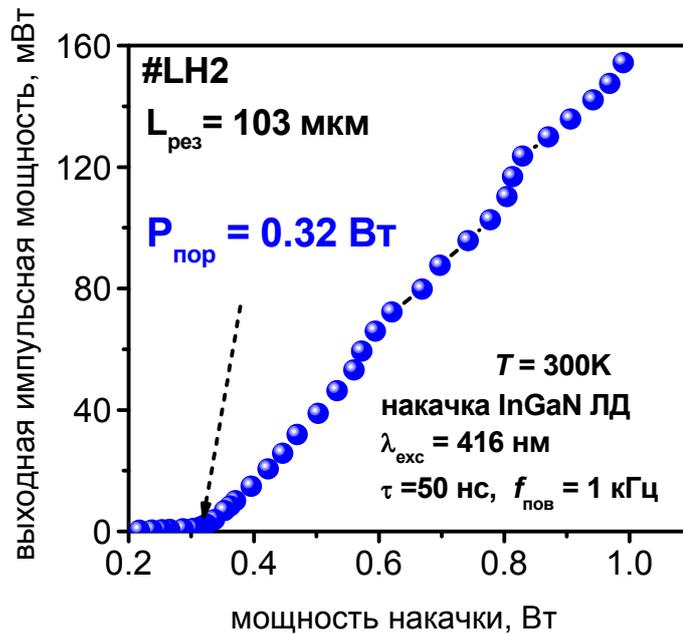
Использование образца #LN2 с длиной резонатора  $L_{рез}=103$  мкм в качестве активного элемента конвертера позволило получить эффективную генерацию на длине волны  $\lambda=543$  нм, причем мощность при накачке InGaN ЛД ( $\lambda_{exc}=416$  нм) составила  $P_{пор}=0.32$  Вт, что соответствует приблизительно двукратному уменьшению пороговой плотности мощности  $A^2B^6$  лазерных ГС при введении СР волновода с переменным показателем преломления. Была получена максимальная импульсная выходная мощность до 154 мВт при мощности накачки 1 Вт (Рисунок 5.5а). При этом максимальная эффективность конверсии составила 25.4% (Рисунок 5.5б)[A12].

За время выполнения диссертационной работы произошло существенное развитие технологии полупроводников  $A^3N$ . Как упоминалось в главе 4, это способствовало созданию существенной конкуренции полупроводникам  $A^2B^6$  в зеленом спектральном диапазоне, стимулировав поиск конструктивных и технологических решений направленных на увеличение длины волны из КТ CdSe в желтую область видимого спектра (см. гл. 4). В то же время, благодаря этому

развитию, на рынке появились достаточно дешевые мощные InGaN/GaN ЛД, излучающие на длинах волн  $\lambda \sim 405$  нм (“blue-ray” приводы) и  $\lambda \sim 440$  нм (DLP проекторы), которые могут быть использованы при создании конвертеров.



а)



б)

Рисунок 5.5 – Зависимости внешней квантовой эффективности (а) и выходной мощности (б) для образца #LH2.

На рисунке 5.6а представлены значения КПД и выходной мощности DLP ЛД, измеренные в непрерывном режиме. Однако наряду с улучшенной

эффективностью, такие лазеры продемонстрировали достаточно сильно неоднородную интенсивность излучения в ближнем поле (рисунок 5.6б), что, конечно, препятствует их использованию для прямой накачки гетероструктур A2B6 и требует использования дополнительной оптики.

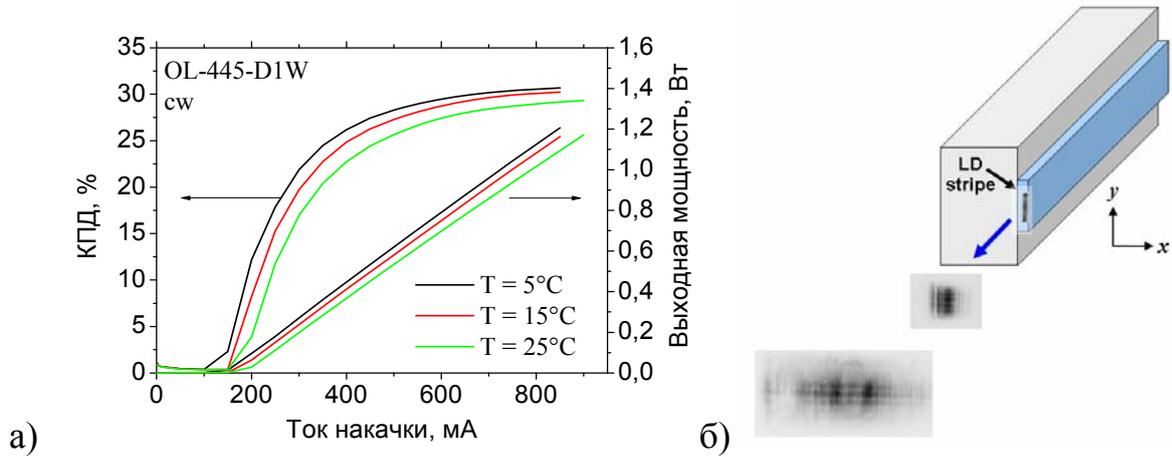


Рисунок 5.6 – Зависимость КПД и выходной мощности InGaN DLP ЛД ( $\lambda \sim 437$  нм) от тока накачки, полученные в непрерывном режиме генерации при различных температурах (а). Схематическое изображение ЛД с диаграммой излучения в ближнем поле (б).

Рисунок 5.7 демонстрирует ватт-амперную характеристику такого InGaN ЛД ( $\lambda \sim 437$  нм) при накачке импульсами тока длительностью 200 нс частотой следования  $f=300$  Гц и форму импульса. Как видно из рисунка 5.7а, генерация возникает при токе  $\sim 0.2$  А. Дифференциальная эффективность генерации, определенная по наклону линейного участка ватт-амперной характеристики составила 1.74 Вт/А. При максимально допустимом токе накачки (2.9А) выходная мощность ЛД может достигать 4.29 Вт, что должно привести к существенному улучшению характеристик инжекционных конвертеров на его основе.

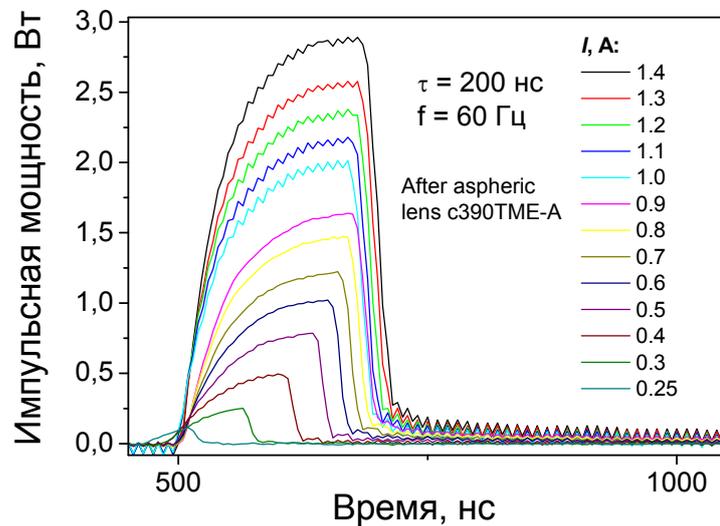
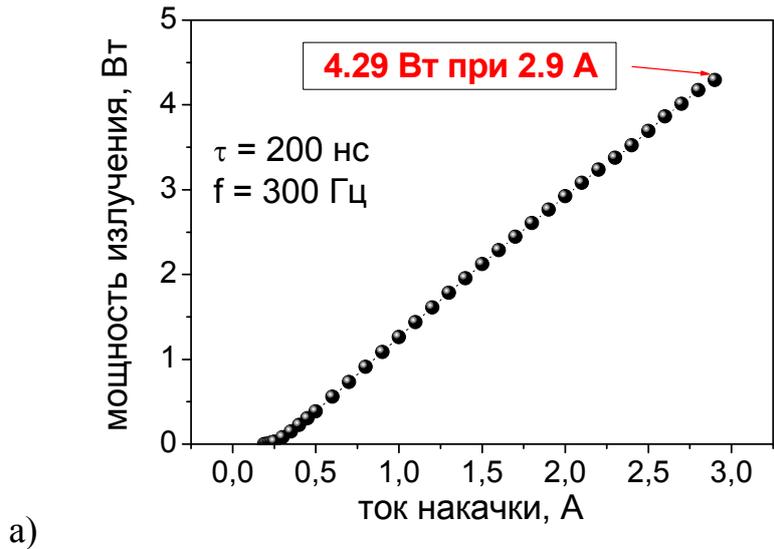


Рисунок 5.7 - Ватт-амперная характеристика InGaN ЛД ( $\lambda \sim 437$  нм) (а) и форма импульса (б).

На основе данных InGaN-ЛД была разработана и реализована конструкция микрочип-конвертера, в которой излучение InGaN ЛД фокусировалось при помощи цилиндрической микролинзы (кварцевого волновода диаметром 100 мкм) в узкую полоску, ориентированную перпендикулярно сколам  $A^2B^6$  ГС. Длина резонатора  $A^2B^6$  лазера и размеры микролинзы выбирались из условия обеспечения минимальных габаритных размеров устройства и минимально-необходимой пороговой мощности накачки [A11]. Фотографии микрочип-

конвертера в режимах ожидания и работы представлены на рисунке 5.8а и 5.8б, соответственно.

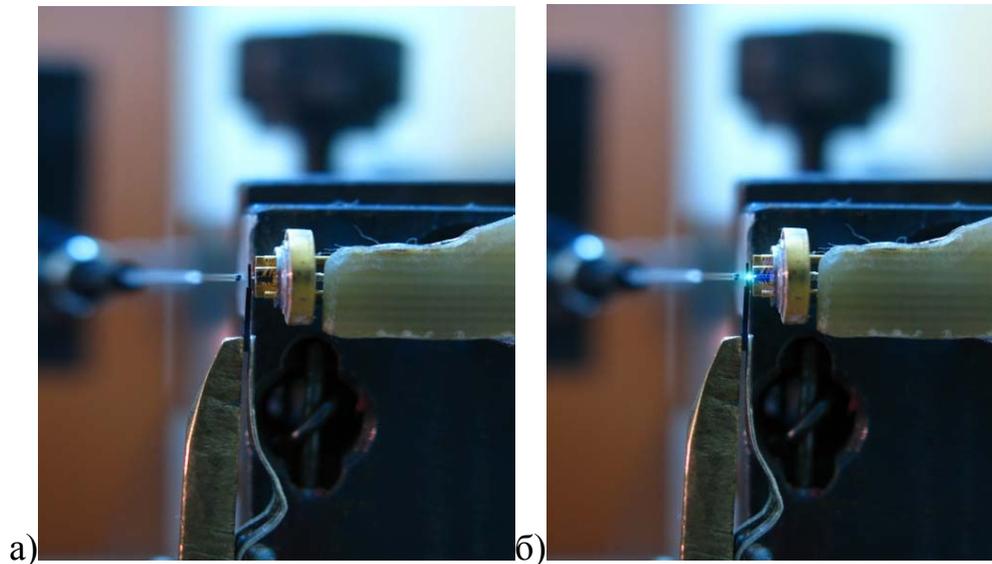
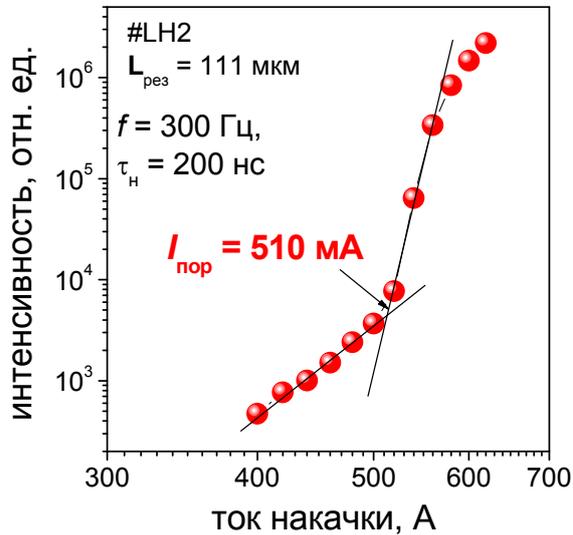


Рисунок 5.8 – Фотографии микрочип-конвертера в режимах ожидания (а) и работы (б).

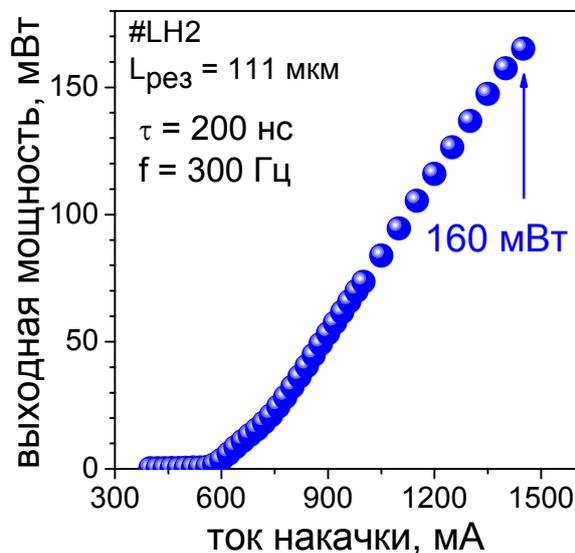
Как видно из рисунка 5.8, разработанная интегральная конструкция целиком умещается в стандартном (диаметром 5.6 мм) корпусе ЛД (ТО-18). При накачке импульсами длительностью  $\tau_n=200$  нс частотой следования  $f=300$  Гц, лазерная генерация была получена при пороговом инжекционном токе через InGaN ЛД  $I_{пор} = 510$  мА (рисунок 5.9а). При увеличении тока через ЛД накачки до  $\sim 1500$  мА была получена максимальная выходная импульсная мощность излучения  $A^2B^6/A^3N$  конвертера в зеленом спектральном диапазоне  $\sim 160$  мВт (рисунок 5.9б). Эффективность конверсии синего излучения в зеленое составила  $\sim 3\%$ , что с учетом КПД InGaN ЛД (см. рисунок 5.6а) дает значение КПД конвертера  $\sim 9\%$ .

Накачка более короткими импульсами длительностью  $\tau_n=4$  нс с частотой следования  $f=0.7$  кГц была реализована в лазерном микрочип конвертере на основе лазера с длиной резонатора  $L_{рез}=157$  мкм с одной плоскостью КТ CdSei волноводом с переменным показателем преломления. Пороговая мощность лазерной генерации такой ГС составила  $P_{пор}=0.5$  Вт. При мощности накачки 10 Вт

была продемонстрирована максимальная импульсная выходная мощность излучения в зеленом спектральном диапазоне  $\sim 1.3$  Вт (Рисунок 5.10а), а максимальная эффективность преобразования излучения из голубого в зеленое составила 14.3% (Рисунок 5.10б).

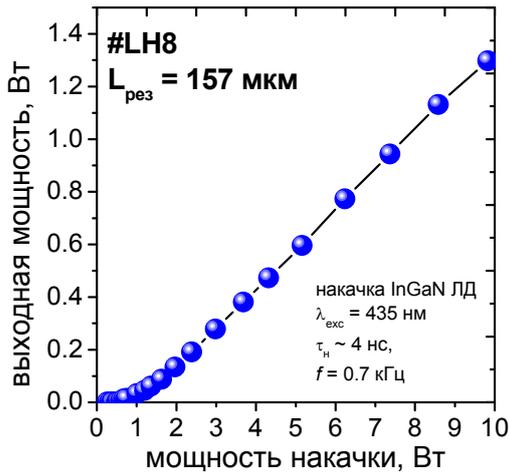


а)

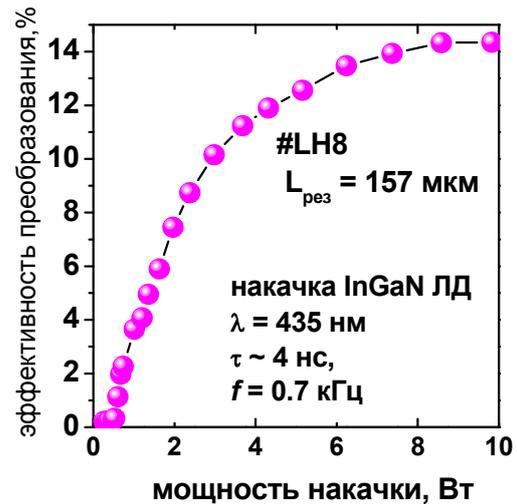


б)

Рисунок 5.9 – Зависимости интегральной интенсивности ФЛ (а) и выходной мощности (б) лазерного микрочип-конвертера от инжекционного тока протекающего через накачивающий InGaN ЛД ( $\lambda_{exc} = 437$  нм). Активным элементом конвертера является лазер на основе ГС #LH2 с 5 плоскостями КТ CdSe и волноводом с переменным показателем преломления.



а)



б)

Рисунок 5.10 – Зависимости выходной мощности лазерного микрочип-конвертера (а) и эффективности преобразования излучения из голубого в зеленое (б) от мощности накачки InGaN ЛД ( $\lambda_{\text{exc}} = 437$  нм). Активным элементом конвертера является лазер на основе ГС #LH8 с 1 плоскостью КТ CdSe и волноводом с переменным показателем преломления.

Инжекционный лазерный микрочип-конвертер излучающий в желто-зеленом спектральном диапазоне на длине волны ( $\lambda = 560$  нм) был реализован на основе лазерной ГС #LH10 двумя плоскостями КТ CdSe увеличенной номинальной толщины [A2, A17]. Оптимальная длина резонатора лазера, обеспечивающая минимальную пороговую мощность накачки для #LH10, составила  $L_{\text{cav}} = 114$  мкм. Накачка  $A^2B^6$  лазера осуществлялась излучением InGaN ЛД ( $\lambda_{\text{exc}} = 437$  нм) с длительностью импульсов  $\tau_{\text{н}} \sim 200$  нс. Фотография микрочип-конвертера, излучающего в желто-зеленом спектральном диапазоне в рабочем режиме представлена на рисунке 5.11.

На рисунке 5.12а представлены спектры излучения микрочип-конвертера в зависимости от тока инжекции InGaN ЛД. Как видно из рисунка, при токе более 710 мА в спектре излучения на фоне широкой огибающей спектра усиленной ФЛ развивается узкая полоса генерации, что соответствует резкому увеличению интегральной интенсивности излучения (рисунок 5.12б). Максимум полосы генерации соответствует длине волны  $\lambda = 560$  нм. Модовая структура спектра

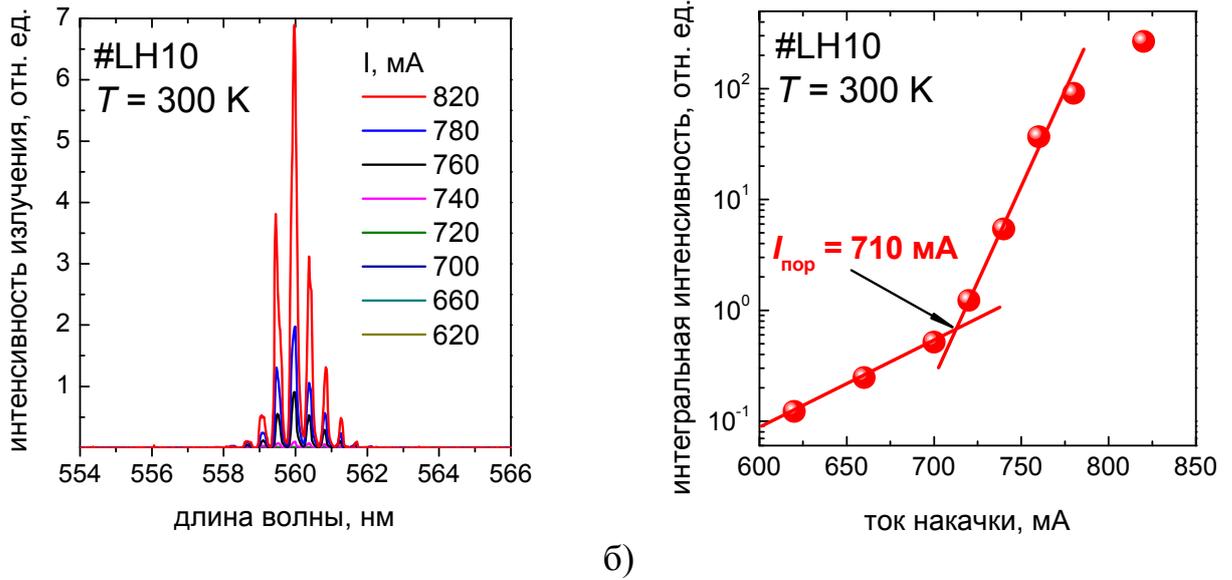
генерации обусловлена продольными модами резонатора Фабри-Перо, образованного плоскопараллельными сколами гетероструктуры  $A^2B^6$ .



Рисунок 5.11 - Фотография микрочип-конвертера в рабочем режиме.

На рисунке 5.13 представлена зависимость выходной мощности излучения этого микрочип-конвертера от тока, протекающего через InGaN ЛД [A2]. Как видно из рисунка, при токе более 1 А выходная мощность конвертера линейно возрастает с ростом тока через диод. При максимальном токе инжекции 1.4 А, выходная мощность достигает 89 мВт, что соответствует эффективности преобразования синего излучения в желто-зеленое  $\sim 4.5\%$ . Низкая эффективность преобразования конвертера (в сравнении с накачкой излучением  $N_2$ -лазера) обусловлена, в первую очередь, тем, что интенсивность накачки при использовании ЛД лишь незначительно превышает порог генерации лазерной гетероструктуры на основе ZnCdSe.

Таким образом, на основе низкопороговых лазерных ГС  $A^2B^6$  были реализованы компактные инжекционные лазерные излучатели сопоставимые по своим характеристикам с ЛД на основе InGaN в зеленом спектральном диапазоне и не имеющие аналогов в желто-зеленой спектральной области.



а) б)  
Рисунок 5.12 - Спектры излучения микрочип-конвертера (а) и зависимость интегральной интенсивности излучения от тока инжекции InGaN ЛД(б).

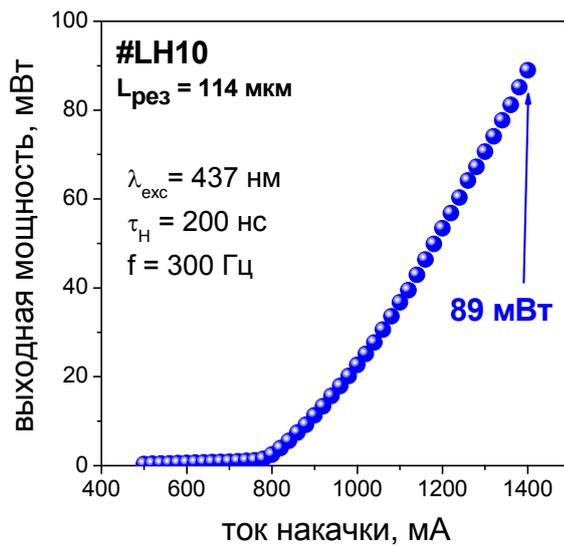


Рисунок 5.13 - Зависимость выходной мощности излучения микрочип-конвертера от тока накачки ЛД InGaN.

## Заключение

В ходе диссертационной работы были получены следующие основные результаты:

1. Впервые для ГС широкозонных полупроводников  $A^2B^6$  разработана концепция плавного варьирования ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) при одновременной компенсации локальных упругих напряжений за счет использования широкого набора переменного-напряженных СП на основе соединений  $ZnMgSSe/ZnSe$  и  $ZnSSe/ZnSe$ , позволяющая выращивать методом МПЭ высокосовременные псевдоморфные ГС с заранее заданным профилем  $E_g$  без изменения технологических параметров (температур подложки и источников молекулярных пучков) в процессе роста.
2. Разработана и экспериментально реализована конструкция лазерных ГС  $A^2B^6$  с волноводом с плавным изменением показателя преломления на основе СП  $Zn(Mg)SSe/ZnSe$ , обладающих повышенным значением фактора оптического ограничения и улучшенным транспортом неравновесных носителей заряда к активной области, которые привели к двукратному снижению пороговой плотности мощности возбуждения (до 1.2-1.5 кВ/см<sup>2</sup>).
3. Разработан оригинальный метод снижения плотности неравновесных точечных дефектов в активной области лазерных ГС с КТ  $CdSe/ZnSe$  посредством роста барьерных слоев  $ZnSe$  методом эпитаксии с повышенной миграцией атомов и повышения температуры эпитаксии  $Zn(Mg)SSe$  волновода за счет исключения использования элементарного источника  $Zn$ . Это привело к повышению внутренней квантовой эффективности ГС и снижению пороговой плотности мощности до 0.8 кВт/см<sup>2</sup> при комнатной температуре, что является рекордным значением в мире для данного спектрального диапазона и для полупроводников  $A^2B^6$ .
4. Предложена оригинальная конструкция активной области на основе КТ  $CdSe$ , в которой для увеличения длины волны излучения в желтую область видимого спектра КТ  $CdSe$  помещаются в напряженную КЯ  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . На основании

теоретических оценок методом огибающей волновой функции с учетом Гауссова размытия плоскости КТ и частичной релаксации их упругих напряжений определены области составов ( $x=0.4-0.5$ ) и толщин (3-4 нм) КЯ, позволяющих достичь длины волны излучения 600 нм. Реализованы методом МПЭ ГС с КТ CdSe/Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se и проведены комплексные исследования их структурных и фотолюминесцентных свойств, подтвердившие теоретически оценки.

5. Впервые предложено для сохранения псевдоморфности активной области КТ CdSe в матрице КЯ Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se, подверженной сильной упругой деформации сжатия, использовать короткопериодные СР ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>/ZnSe ограничивающих волноводных слоев с упругой деформацией растяжения. Благодаря этому удалось преодолеть ограничения критической толщины КЯ Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se с высоким  $x \sim 50\%$  и существенно снизить плотность протяженных дефектов в активной области лазерной ГС, решеточно-согласованной с подложкой GaAs, что позволило достичь эффективной лазерной генерации на длине волны 593 нм при рекордно низкой пороговой плотности мощности 2.5 кВ/см<sup>2</sup>.

6. Проведено комплексное исследование и выполнено детальное сравнение активных областей двух типов: симметричной, в которой КТ CdSe формируются в середине КЯ Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se, и асимметричной, в которой КТ CdSe формируются на поверхности ZnSe с последующим заращиванием КЯ Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se. Установлено, что в асимметричном случае бинарная поверхность зарождения КТ и эффект более продолжительной сегрегации Cd в процессе МПЭ КЯ приводит к повышению однородности массива КТ и увеличению содержания в них Cd, что способствует красному сдвигу линии ФЛ и повышению ее интенсивности по сравнению с симметричным случаем при одинаковых параметрах КТ и КЯ.

7. На основе оптимизированных лазерных характеристик ГС А<sup>2</sup>В<sup>6</sup> (пороговой плотности мощности, характеристического усиления, внутренней квантовой эффективности и внутренних потерь) был определен диапазон длин лазерного резонатора (100-160 мкм), соответствующих минимальной пороговой мощности, необходимой для возбуждения структур ЛД на основе InGaN в составе инжекционного лазерного конвертора.

8. Разработан и экспериментально апробирован комплекс мер по оптимизации начальной стадии формирования гетероинтерфейса ZnSe/GaAs, который позволяет воспроизводимо получать методом МПЭ гетероэпитаксиальные ГС полупроводников  $A^2B^6/A^3B^5$  с предельно низкой плотностью протяженных дефектов  $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$ .
9. Разработана методика экспресс-контроля плотности и типов структурных дефектов в ГС  $A^2B^6/\text{GaAs}$  с помощью метода ЛМ в видимом спектральном диапазоне.
10. Лазерные ГС, оптимизированные по максимальному фактору оптического ограничения, с активной областью, содержащей пять электронно-связанных плоскостей КТ CdSe/ZnSe и расположенной в асимметричном варизонном волноводе на основе СР Zn(Mg)SSe/ZnSe, продемонстрировали при оптической накачке азотным лазером (337.1 нм, 1 кГц, 10 нс) максимальную внутреннюю квантовую эффективность 80.5%.
11. На основе низкопороговых лазерных ГС  $A^2B^6$ , излучающих в зеленом спектральном диапазоне (520-550 нм), созданы прототипы инжекционных полупроводниковых лазерных конвертеров на микрочипе (ТО-18) с оптической накачкой коммерческим ЛД InGaN/GaN ( $\lambda=437 \text{ нм}$ ), продемонстрировавшие максимальную выходную импульсную мощность 1.3 Вт ( $\tau_{\text{и}}=4 \text{ нс}$ ) и 160 мВт ( $\tau_{\text{и}}=200 \text{ нс}$ ) с максимальной квантовой эффективностью конверсии  $\sim 14\%$  при пороговой мощности импульса накачки 0.5 Вт. Соответствующие параметры конвертеров для зелено-желтого спектрального диапазона (558-566 нм) составили 90 мВт ( $\tau_{\text{и}}=200 \text{ нс}$ ) с квантовой эффективностью  $\sim 4.5\%$  при пороговом токе 720 мА. По своим характеристикам данные компактные лазерные излучатели сопоставимы с лазерными диодами на основе InGaN в зеленом спектральном диапазоне, а в желто-зеленой области спектра не имеют аналогов.
12. Разработана конструкция лазерных ГС  $A^2B^6/\text{GaAs}$  с КТ CdSe (2.8-3 МС) в асимметричной КЯ  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  ( $x=0.3-0.5$ ), упругие напряжения сжатия в которой компенсируются напряжениями растяжения в ограничивающей волноводной СР, излучающих в желтом спектральном диапазоне 570-595 нм, и впервые в мире

получена лазерная генерация при комнатной температуре на длине волны 593 нм с низкой пороговой плотностью мощности возбуждения 2.5 кВт/см<sup>2</sup>.

13. На базе отечественного технологического оборудования МПЭ компании ЗАО «НТО» (Санкт-Петербург) разработана технология, позволяющая выращивать на подложках диаметром до 100 мм высокосоввершенные ГС полупроводниковых лазеров  $A^2B^6/GaAs$ , а также ГС гетеровалентных солнечных элементов  $A^2B^6/A^3B^5$ .

В заключении мне хочется поблагодарить всех, чье участие, помощь и поддержка способствовали проведению исследований и написанию диссертационной работы. Прежде всего, моего научного руководителя Иванова Сергея Викторовича, коллег, без помощи которых эта работа была бы невозможна: Сорокина С.В., Седову И.В., Клишко Г.В., Беляева К.Г., Европейцева Е.А., Рувимова С.С. а также других сотрудников лабораторий института. Отдельные слова благодарности за неоценимую помощь в проведении исследований хочется выразить коллегам из Института физики им Б.И. Степанова НАН Беларуси: Луценко Е.В. и Войниловичу А.Г.

Часть результатов диссертационной работы получена при поддержке Министерства Образования и Науки РФ (проект №14.604.21.0008 от 17.06.2014г. с уникальным идентификатором ПНИ RFMEFI60414X0008).

**Список цитируемой литературы**

1. Mainster M.A. Wavelength selection in macular photocoagulation: tissue optics, thermal effects, and lasers systems / M.A. Mainster // *Ophthalmology* – 1986. – Vol. 93.- P. 952-958.
2. Yanashima K. Long-Lifetime True Green Laser Diodes with Output Power over 50 mW above 525 nm Grown on Semipolar {2021} GaN Substrates / K. Yanashima, H. Nakajima, K. Tasai, K. Naganuma, N. Fuutagawa, Y. Takiguchi, T. Hamaguchi, M. Ikeda, Y. Enya, S. Takagi, M. Adachi, T. Kyono, Y. Yoshizumi, T. Sumitomo, Y. Yamanaka, T. Kumano, S. Tokuyama, K. Sumiyoshi, N. Saga, M. Ueno, K. Katayama, T. Ikegami, T. Nakamura // *Appl. Phys. Exp.* – 2012. – Vol. 5, №8. – P. 082103.
3. Takagi S. High-Power (over 100 mW) Green Laser Diodes on Semipolar {2021} GaN Substrates Operating at Wavelengths beyond 530 nm / S. Takagi, Y. Enya, T. Kyono, M. Adachi, Y. Yoshizumi, T. Sumitomo, Y. Yamanaka, T. Kumano, S. Tokuyama, K. Sumiyoshi, N. Saga, M. Ueno, K. Katayama, T. Ikegami, T. Nakamura, K. Yanashima, H. Nakajima, K. Tasai, K. Naganuma, N. Fuutagawa, Y. Takiguchi, T. Hamaguchi, M. Ikeda // *Appl. Phys. Exp.* – 2012. – Vol. 5, №8. – P. 082102.
4. Toikkanen L. Optically Pumped Edge-Emitting GaAs-Based Laser With Direct Orange Emission / L. Toikkanen, A. Harkonen, J. Lyytikäinen, T. Leinonen, A. Laakso, A. Tukiainen, J. Viheriälä, M. Bister, M. Guina // *Photon. Technol. Lett.* – 2014.-Vol.26, №4. – P. 384-386.
5. Zou X. High-Performance Green and Yellow LEDs Grown on SiO<sub>2</sub> Nanorod Patterned GaN/Si Templates / X. Zou, K. M. Wong, X. Zhu, W.C. Chong, J. Ma, K. M. Lau // *Electron Dev. Lett.* – 2013.-Vol.34, №7. – P.903-905.
6. Haase M.A. Blue-green laser diodes / M.A. Haase, J. Qiu, J.M. Depuydt, H. Cheng // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol.59. – P.1272.

7. Kato E. Significant progress in II-VI blue-green laser diode lifetime / E. Kato, H. Noguchi, M. Nagai, et al. // *Electron. Lett.* - 1998. - Vol. 34, №3. - P. 282-284.
8. Gundel S. Stability of nitrogen in ZnSe and its role in the degradation of ZnSe lasers / S. Gundel, D. Albert, J. Nurnberger, W. Faschinger // *Phys. Rev. B* – Vol.60, №24. – P.R16271 – R16274.
9. Ivanov S.V. Correlation of CdSe quantum dot morphology, structure design and lasing properties of optically pumped green CdSe/ZnMgSSe lasers / S. V. Ivanov, O. G. Lyublinskaya, I. V. Sedova, S. V. Sorokin, A. A. Toropov, P. S. Kop'ev, E. V. Lutsenko, A. G. Voinilovich, N. P. Tarasuk, A. L. Gurskii, G. P. Yablonskii // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 2007. – Vol. 204, №1. – P.251-256.
10. Sorokin S.V. High efficiency integral III-N/II-VI blue-green laser converter / S.V. Sorokin, I.V. Sedova, A.A. Toropov, G.P. Yablonskii, E.V. Lutsenko, A.G. Voinilovich, A.V. Danilchuk, Y. Dikme, H. Kalisch, B. Schineller, M. Heuken, S.V. Ivanov // *Electron. Lett.* – 2007. – Vol.43, №3. – P.162-163.
11. Kasai J. Green-to-Yellow Continuous-Wave Operation of BeZnCdSe Quantum-Well Laser Diodes at Room Temperature / J. Kasai, R. Akimoto, T. Hasama, H. Ishikawa, S. Fujisaki, S. Tanaka, S. Tsuji // *Appl. Phys. Expr.* – 2011. – Vol. 4. – P.082102.
12. Kasai J. Green/yellow luminescence from highly strained BeZnCdSe quantum wells grown by molecular beam epitaxy / J. Kasai, R. Akimoto, T. Hasama, H. Ishikawa, S. Fujisaki, S. Tanaka, S. Tsuji // *Phys. Stat. Sol. (c)* – 2012. – Vol.9, №2. – P.255-258.
13. Klude M. 500–600 nm Laser Emission from Quaternary CdZnSSe Quantum Wells / M. Klude, G. Alexe, C. Kruse, T. Passow, H. Heinke, D. Hommel // *Phys. Stat. Sol. (b)* – 2002. – Vol.229, №2. – P.615-616.
14. Klude M. 560-nm-continuous wave laser emission from ZnSe-based laser diodes on GaAs / M. Klude, D. Hommel // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol.79. – P.2523.

15. Zeng L. Red–green–blue photopumped lasing from ZnCdMgSe/ZnCdSe quantum well laser structures grown on InP / L. Zeng, B. X. Yang, A. Cavus, W. Lin, Y. Y. Luo, M. C. Tamargo, Y. Guo, Y. C. Chen // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol.72. – P.3136.
16. Che S.-B. Yellow-green ZnCdSe/BeZnTe II-VI laser diodes grown on InP substrates / S.-B. Che, I. Nomura, A. Kikuchi, K. Kishino // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol.81. – P.972.
17. Kley A. Atomic and electronic structure of the GaAs/ZnSe(001) interface / A. Kley, J. Neugebauer // *Phys. Rev. B* – 1994. – Vol.50, №12. – P.8616.
18. Nicolini R. Local interface composition and band discontinuities in heterovalent heterostructures / R. Nicolini, L. Vanzetti, G. Mula, G. Bratina, L. Sorba, A. Franciosi, M. Peressi, S. Baroni, R. Resta, A. Baldereschi, J. E. Angelo, W. W. Gerberich // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – Vol.72, №2. – P.294.
19. Adachi M. Slow-mode degradation mechanism and its control in new bright and long-lived ZnSe white LEDs / M. Adachi, K. Ando, T. Abe, N. Inoue, A. Urata, S. Tsutsumi, Y. Hashimoto, H. Kasada, K. Katayama, T. Nakamura // *Phys. Stat. Sol. (b)* – 2006. – Vol.243, №4. – P.943.
20. Nasibov A.S. Exciton luminescence in ideal solid solutions ( $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  system,  $0 < x < 1$ ) / A. S.Nasibov, Y.V.Korostelin, P.V. Shapkin, L.G. Suslina, D. L. Fedorov, L. S.Markov// *Solid State Commun.* – 1989. – Vol. 71, №10. – P. 867-869.
21. Adachi S. Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors / S. Adachi – John Wiley and Sons Ltd. 2009. – P.39.
22. Young P.M. Optical absorption and exciton linewidths of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  quantum wells / P. M. Young, E. Runge, M. Ziegler, H. Ehrenreich // *Phys. Rev. B* – 1994. – Vol. 49, №11. – P. 7424.

23. Liaci F. Band offsets and exciton binding energies in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se-ZnSe}$  quantum wells grown by metal-organic vapor-phase epitaxy / F. Liaci, P. Bigenwald, O. Briot, B. Gil, N. Briot, T. Cloitre, R. L. Aulombard // *Phys. Rev. B* – 1995. – Vol. 51, №7. – P. 7424.
24. Pellegrini V. Band offsets in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se/ZnSe}$  multiple quantum wells / V. Pellegrini, A. Tredicucci, F. Beltram, L. Vanzetti, M. Lazzarino, A. Franciosi // *J. Appl. Phys.* – 1996. – Vol. 79, №2. – P.929.
25. Guenaud C. Study of the band alignment in  $(\text{Zn,Cd})\text{Se/ZnSe}$  quantum wells by means of photoluminescence excitation spectroscopy / C. Guenaud, E. Deleporte, A. Filoramo, P. Lelong, C. Delalande, C. Morhain, E. Tournie, J. P. Faurie // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87, №4. – P.1863.
26. Kozlovsky V.I. Band alignment in  $\text{ZnCdTe/ZnTe}$  and  $\text{ZnCdSe/ZnSe}$  SQW structures grown on  $\text{GaAs}(100)$  by MBE / V. I. Kozlovsky, Y. G. Sadofyev, and V. G. Litvinov // *Nanotechnol.* – 2000. – Vol. 11, №4. – P.241.
27. Ivanov S.V. CdSe fractional-monolayer active region of molecular beam epitaxy grown green ZnSe-based lasers / S. V. Ivanov, A. A. Toropov, S. V. Sorokin, T. V. Shubina, I. V. Sedova, A. A. Sitnikova, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, H.-J. Lugauer, G. Reuscher, M. Keim, F. Fischer, A. Waag, G. Landwehr // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol.74. – P.498.
28. Shahzad K. Optical characterization and band offsets in  $\text{ZnSe-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  strained-layer superlattices / K. Shahzad, D. J. Olego, C. G. Van de Walle // *Phys. Rev. B* – 1988. – Vol. 38, №2. – P.1417.
29. Gaines J.M. Blue-green injection lasers containing pseudomorphic  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  cladding layers and operating up to 394 K / J.M. Gaines, R.R. Drenten, K.W. Haberern, T. Marshall, P. Mensz, J. Petruzzello // *Appl. Phys. Lett.* - 1993. - Vol. 62. - P. 2462-2464.

30. Sorokin V.S. The Instability and Immiscibility Regions in  $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$  Alloys / V.S. Sorokin, S.V. Sorokin, V.A. Kaigorodov, S.V. Ivanov // *J. Cryst. Growth.* - 2000. – Vol. 214/215. - P. 130-134.
31. Kondo K. Relation between hole density and impurity density in ZnMgSSe semiconductors / K. Kondo, H. Okuyama, A. Ishibashi // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 64. – P. 3434.
32. Suda J. Optical Properties of ZnSe/ZnMgSSe Single Quantum Wells Grown by Metalorganic Molecular Beam Epitaxy / J. Suda, Y. Kawakami, S. Fujita, S. Fujita // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol.33, №7B. – P.L986.
33. Miyajima T. Quasi-two-dimensional exciton in ZnSe/ZnMgSSe single quantum well / T.Miyajima, F. P. Logue, J. F. Donegan, J. Hegarty, H. Okuyama, A. Ishibashi, Y.Mori // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66. – P.180.
34. Shahzad K. An investigation of energy-band offsets in the ZnSe/ $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$  multiquantum wells system / K. Shahzad, J. Petruzzello, J. M. Gaines, C. Ponzoni // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 67. – P.659.
35. Hamadeh H. Characterization of ZnMgSSe/ZnSe quantum wells grown by MOVPE / H. Hamadeh, M. Lunenburger, H. Kalisch, M. Heuken // *J. Cryst. Growth* – 1998. – Vol.184/185 – P.867-871.
36. Wagner H.P. Determination of band offset using continuous-wave two-photon excitation in a ZnSe quantum-well waveguide structure / H. P. Wagner, M. Kuhnelt, H. Wensch, D. Hommel // *Phys. Rev. B* – 2001. - Vol.63, №23. – P.235319.
37. Adachi S. Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Materials and Fundamental Principles / S. Adachi - Kluwer Academic Boston, 1999.

38. Adachi S. Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information / S. Adachi - Kluwer Academic, Boston, 1999.
39. Peiris F.C. Wavelength dependence of the indices of refraction of molecular beam epitaxy-grown ZnMgSe and ZnCdSe thin films measured by two complementary techniques / F. C. Peiris, S. Lee, U. Bindley, J. K. Furdyna // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol.86. – P.918.
40. Kim K.J. Optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>SeGaAs(001) epitaxial films studied by spectroscopic ellipsometry / K. J. Kim, M. H. Lee, J. H. Bahng, C. Y. Kwak, E. Oh // Solid State Commun. – 1998. – Vol. 105, №1. – P.17.
41. Okuyama H.H. Epitaxial Growth of ZnMgSSe on GaAs Substrate by Molecular Beam Epitaxy / H.H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyazima, K. Akimoto // Jpn. J. Appl. Phys. – 1991. Vol. 30, №9B. – P.L1620.
42. Lunz U. Optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub> epitaxial layers for blue-green laser applications / U. Lunz, B. Jobst, S. Einfeldt, C. R. Becker, D. Hommel, G. Landwehr // J. Appl. Phys. – 1995. - Vol.77. - P.5377.
43. Ambrico M. Structural and optical parameters of ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> films deposited on quartz substrates by laser ablation / M. Ambrico, D. Smaldone, C. Spezzacatena, V. Stagno, G. Perna, V. Capozzi // Semicond. Sci. Technol. – 1998. – Vol.13, №12. – P.1446.
44. Ozaki S. Optical constants of ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> ternary alloys / S. Ozaki, S. Adachi // J. Appl. Phys. – 1994. - Vol.75. – P.7470.
45. Suzuki K. Optical constants of Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se ternary alloys / K. Suzuki, S. Adachi // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol.83. – P.1018.
46. Bour D.P. AlGaInP Quantum well lasers / D.P. Bour // Quantum Well Lasers, ed. by P.S. Zory. Jr. – New York: Academic, 1993. - P.415-460.

47. Kuo C.P. High performance AlGaInP visible light-emitting diodes / C.P. Kuo, R.M. Fletcher, T.D. Osentowski, M.C. Landizabal, M.G. Craford, V.M. Robbins // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol.57. – P.2937.
48. Valster A. 633 nm CW operation of GaInP/AlGaInP laser-diodes / A. Valster, C.T.H.F. Liedenbaum, J.M.M. v.d. Heijden, M.N. Finke, A.I.G. Severens, M.J.B. Boermans // *Conference Digest. 12th IEEE International Semiconductor Laser Conference* – 1990. – P.28-29.
49. Kaneko Y. 600-nm wavelength range GaInP/AlInP quasi-quaternary compounds and lasers prepared by gas-source molecular-beam epitaxy / Y. Kaneko, I. Nomura, K. Kishino, A. Kikuchi // *J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol.74, № 2. – P.819 - 824.
50. Chelakara R.V. Short-wavelength room-temperature continuous-wave laser operation of InAlP-InGaP superlattices grown by metalorganic chemical vapor deposition / R.V. Chelakara, M. R. Islam, J. G. Neff, K. G. Fertitta, A. L. Holmes, F. J. Ciuba, R. D. Dupuis, T. A. Richard, N. Holonyak Jr., K. C. Hsieh // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. - Vol. 65, № 7. – P.854 - 856.
51. Mowbray D.J. Electronic band structure of AlGaInP grown by solid-source molecular-beam epitaxy / D.J. Mowbray, O.P. Kowalski, M. Hopkinson, M. S. Skolnick, J. P. R. David // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 65, № 2. – P.213-215.
52. Zhang J. InGaN self-assembled quantum dots grown by metalorganic chemical-vapor deposition with indium as the antisurfactant / J. Zhang, M. Hao, P. Li, S.J. Chua // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol.80, №3. – P.485.
53. Queren D. 500 nm electrically driven InGaN based laser diodes / D. Queren, A. Avramescu, G. Bruderl, A. Breidenassel, M. Schillgalies, S. Lutgen, U. Strauss // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol.94, №8. – P.081119.

54. Avramescu A. True Green Laser Diodes at 524 nm with 50 mW Continuous Wave Output Power on c-Plane GaN / A. Avramescu, T. Lermer, J. Möller, C. Eichler, G. Bruederl, M. Sabathil, S. Lutgen, U. Strauss // *Appl. Phys. Express* – 2010. – Vol.3, №6. – P.061003.
55. Raring J.W. High-power high-efficiency continuous-wave InGaN laser diodes in the violet, blue, and green wavelength regimes / J.W. Raring, E.M. Hall, M.C. Schmidt, C. Poblenz, B. Li, D.F. Feezell, R. Craig, J.S. Speck, S.P. DenBaars, S. Nakamura // *Proc. SPIE 7602, Gallium Nitride Materials and Devices V.* – 2010. – P.760218.
56. Waag A. Laser diodes based on beryllium-chalcogenides / 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.* – 1997. - Vol.70, №.3. – P.280-282.
57. Tamargo M.C. Full-color light-emitting diodes from ZnCdMgSe/ZnCdSe quantum well structures grown on InP substrates / M.C. Tamargo, W. Lin, S.P. Guo, Y. Luo, Y.C. Chen // *J. Crystal Growth* – 2000. – Vol.214/215. – P.1058.
58. Shinozaki W. Growth and Characterization of Nitrogen-Doped MgSe/ZnSeTe Superlattice Quasi-Quaternary on InP Substrates and Fabrication of Light Emitting Diodes / W. Shinozaki, I. Nomura, H. Shimbo, H. Hattori, T. Sato, S.-B. Che, A. Kikuchi, K. Shimomura, K. Kishino // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol.38, №4B. – P.2598.
59. Faschinger W. Green II–VI light emitting diodes with long lifetime on InP substrate / W. Faschinger, J. Nuernberger // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol.77. – P.187.
60. Maksimov O. Direct-to-indirect band gap crossover for the  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$  alloy / O. Maksimov, M.C. Tamargo // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol.79. – P.782.

61. Nomura I. Refractive Index Measurements of BeZnTe and Related Superlattices on InP and Application for Waveguide Analysis of MgZnCdSe/BeZnTe Visible Lasers / I. Nomura, S.-B. Che, Y. Ochiai, A. Kikuchi, K. Shimomura, K. Kishino // *Phys. Stat. Sol. (b)* – 2002. - Vol. 229, №2. – P.987-990.
62. Che S.-B. Visible Light Emitting Diode with ZnCdSe/BeZnTe Superlattices as an Active Layer and MgSe/BeZnTe Superlattices as a p-Cladding Layer / S.-B. Che, I. Nomura, A. Kikuchi, K. Shimomura, K. Kishino // *Phys. Stat. Sol. (b)* – 2002. - Vol. 229, №2. – P.1001-1004.
63. Che S.-B. Yellow-green ZnCdSe/BeZnTe II-VI laser diodes grown on InP substrates / S.-B. Che, I. Nomura, A. Kikuchi, K. Kishino // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol.81. – P.972.
64. Law K.-K. Room-temperature continuous-wave operation of blue-green CdZnSSe/ZnSSe quantum well laser diode / K.-K. Law, P.F. Baude, T.J. Miller, M.A. Haase, G.M. Haugen, K. Smekalin // *Electron. Lett.* – 1996. - Vol.32, №4. – P.345-346.
65. Ivanov S.V. Molecular beam epitaxy of wide-gap II–VI laser heterostructures / S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, I.V. Sedova // *Molecular Beam Epitaxy: From research to mass production.* ed. M. Henini - Elsevier Inc. - 2013. – P.611–630.
66. Fujisaki S. High-Power Continuous-Wave Operation of BeZnCdSe Single-Quantum-Well Green Laser Diodes / S. Fujisaki, J. Kasai, R. Akimoto, S. Tanaka, S. Tsuji, T. Hasama, H. Ishikawa // *Appl. Phys. Expr.* – 2012. – Vol.5, №6. – P.062101.
67. Ivanov S.V. CdSe fractional-monolayer active region of molecular beam epitaxy grown green ZnSe-based lasers / 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.* – 1999. – Vol.74. – P.498.

68. Cho A. Y. Molecular beam epitaxy / A.Y. Cho, J.R. Arthur // Prog. Sol. St. Chem. – 1975. – Vol. 10. - P.157-190.
69. Preobrazhenskii V.V. Experimental determination of the incorporation factor of As<sub>4</sub> during molecular beam epitaxy GaAs / V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, O.P. Pchelyakov, B.R. Semyagin // J. Crystal Growth. – 1999. - Vol. 202. - P. 170-173.
70. Farrel H.H. Reflection high energy electron diffraction electron stimulated desorption from ZnSe (100) (2x1) surface / H.H. Farrel, J.L. de Miguel, M.C. Tomargo // J. Appl. Phys. - 1989. – Vol. 65. – P. 4084-4086.
71. Matsumura N. Reflection high energy electron diffraction study on adatom desorption from ZnSe surface under electron beam irradiation and light irradiation / N. Matsumura, K. Senga, J. Kakuta, J. Sarraie // J. Cryst. Growth. - 1992. – Vol. 117. - P. 129-133.
72. Ivanov S.V. Composition, stoichiometry and growth rate control in MBE of ZnSe based ternary and quaternary alloys / S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, P.S. Kop'ev, J.R. Kim, H.D. Jung, H.S. Park // J. Cryst. Growth. – 1996. – Vol. 159. - P. 16-20.
73. Guha S. Structural quality and the growth mode in epitaxial ZnSe/GaAs(100) / S. Guha, H. Munekata, L. L. Chang // Journal of Appl. Phys. – 1993. – Vol.73, №5. – P.2294.
74. Chu C.C. Reduction of structural defects in II–VI blue green laser diodes / C. C. Chu, T. B. Ng, J. Han, G. C. Hua, and R. L. Gunshor, E. Ho, E. L. Warlick, L. A. Kolodziejski, A. V. Nurmikko // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol.69, №5. – P.602.
75. Grillo D.C. Issues of II–VI molecular-beam epitaxy growth toward a long lifetime blue/green laser diode / D.C. Grillo, M.D. Ringle, G.C. Hua, J. Han, R.L. Gunshor, M. Hovinen, A.V. Nurmikko // J. Vac. Sci. Technol. (b) – 1995. - Vol.13, №2. – P.720.

76. Luerssen D. Radiative recombination centers induced by stacking-fault pairs in ZnSe/ZnMgSSe quantum-well structures / D. Luerssen, R. Bleher, H. Richter, Th. Schimmel, H. Kalt, A. Rosenauer, D. Litvinov, A. Kamilli, D. Gerthsen, K. Ohkawa, B. Jobst, D. Hommel // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol.75, №25. – P.3944.
77. Itoh S. ZnMgSSe based laser diodes / S. Itoh, A. Ishibashi // *J. Cryst. Growth* – 1995. – Vol.150. – P.701.
78. Miwa S. The role of zinc pre-exposure in low-defect ZnSe growth on As-stabilized GaAs (001) / S. Miwa, L.H. Kuo, K. Kimura, T. Yasuda, A. Ohtake, C.G. Jin, T. Yao // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol.73. – P.939.
79. Kuo L.H. Role of interface chemistry and growing surface stoichiometry on the generation of stacking faults in ZnSe/GaAs / L.H. Kuo, K. Kimura, S. Miwa, T. Yasuda, T. Yao // *J. Electron. Mater.* – 1997. - Vol.26, №2. – P.53-63.
80. Kuo L.H. Effects of interfacial chemistry on the formation of interfacial layers and faulted defects in ZnSe/GaAs / L.H. Kuo, K. Kimura, T. Yasuda, S. Miwa, C. G. Jin, K. Tanaka, T. Yao // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol.68. – P.2413.
81. Heun S. Interface composition and stacking fault density in II-VI/III-V heterostructures / S. Heun, J.J. Paggel, L. Sorba, S. Rubini, A. Franciosi, J.-M. Bonard, J.-D. Ganiere // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol.70. – P.237.
82. Gaines J.M. Structural properties of ZnSe films grown by migration enhanced epitaxy / J.M. Gaines, J. Petruzzello, B. Greenberg // *J. Appl. Phys.* - 1993. – Vol.73. – P.2835.
83. Chu C.C. Reduction of structural defects in II–VI blue green laser diodes / C.C. Chu, T.B. Ng, J. Han, G.C. Hua, R.L. Gunshor, E. Ho, E.L. Warlick, L.A. Kolodziejski, A.V. Nurmikko // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol.69. – P.602.

84. Colli A. Controlling the native stacking fault density in II-VI/III-V heterostructures / A. Colli, E. Pelucchi, A. Franciosi // *Appl. Phys. Lett.* 2003. – Vol.83. – P.81.
85. Colli A. Local interface composition and native stacking fault density in ZnSe/GaAs(001) heterostructures / A. Colli, E. Carlino, E. Pelucchi, V. Grillo, A. Franciosi // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol.96. – P.2592.
86. Wu B.J. Molecular beam epitaxy of low defect density ( $<1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ) ZnSSe on GaAs / B. J. Wu, G. M. Haugen, J. M. DePuydt, L. H. Kuo, L. Salamanca-Riba // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol.68. – P.2828.
87. Алферов Ж.И. Снижение пороговой плотности тока в GaAs-AlGaAs ДГС РО квантоворазмерных лазерах ( $J_n=52 \text{ A/cm}^2$ ,  $T=300 \text{ K}$ ) при ограничении квантовой ямы короткопериодной сверхрешеткой с переменным шагом / Ж.И. Алферов, А.М. Васильев, С.В. Иванов, П.С. Копьев, Н.Н. Леденцов, М.Э. Луценко, Б.Я. Мельцер, В.М. Устинов // *ПЖТФ* – 1988. – Т.14, №19. – с.1803.
88. Herve D. Microgun-pumped blue lasers / D. Hervé, R. Accomo, E. Molva, L. Vanzetti, J.J. Paggel, L. Sorba, A. Franciosi // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol.67. – P.2144.
89. Guo Y. Photo-pumped ZnCdSe/ZnCdMgSe blue-green quantum well lasers grown on InP substrates / Y. Guo, G. Aizin, Y.C. Chen, L. Zeng, A. Cavus, M.C. Tamargo // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol.70. – P.1351.
90. Van der Merwe Jan H. An exactly solvable model for calculating critical misfit and thickness in epitaxial superlattices: Layers of equal elastic constants and thicknesses / Jan H. Van der Merwe, W. A. Jesser / *J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol.63. – P.1509.
91. Van de Walle C.G. Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory / C.G. Van de Walle // *Phys. Rev. (b)* – 1989. – Vol.39, №3. – P.1871.

92. Adachi S. Handbook on Physical Properties of Semiconductors / S. Adachi. – Springer, 2004. - Vol.3: II–VI Compound Semiconductors.
93. Bergmann M.J. Optical-field calculations for lossy multiple-layer  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  laser diodes / M.J. Bergmann, H.C. Casey Jr. // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol.84. – P.1196.
94. Адамс М. Введение в теорию оптических волноводов / М. Адамс. – М:Мир, 1984.
95. Ukita M. Refractive indices of ZnMgSSe alloys lattice matched to GaAs / M. Ukita, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, K. Akimoto, Y. Mori // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol.63. – P.2082.
96. Reznitsky A. Luminescence spectra of CdSe/ZnSe double layers of quantum dots / A. Reznitsky, A. Klochikhin, S. Permogorov, V.V. Korenev, I. Sedova, S. Sorokin, A. Sitnikova, S. Ivanov // Phys. Stat. Sol. (c) – 2009. – Vol.6, №12. – P.2695–2697.
97. Cusano D.A. Radiative recombination from GaAs directly excited by electron beams / D.A. Cusano // Solid State Comm. – 1964. – Vol.2, №11. – P.353.
98. Sitnikova A. TEM Study of Self-Organization Phenomena in CdSe Fractional Monolayers in ZnSe Matrix / A. Sitnikova, S. Sorokin, T. Shubina, I. Sedova, A. Toropov, S. Ivanov, M. Willander // Thin Solid Films. – 1998. – Vol.336. – P.76–79.
99. Lebedev A. Optical Studies of Thermally Activated Vertical Hole Transport in ZnCdSe/ZnSSe Superlattice / 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 – 1998. – Vol.94, №3. – P.421.
100. Ilroy P.M. Analysis and application of theoretical gain curves to the design of multi-quantum-well lasers / P. M. Ilroy, A. Kurobe, Y. Uematsu // IEEE J. Quantum Electron. – 1985. – Vol.21, №12. – P.1958.

101. Al-Muhanna A. High-performance, reliable, 730-nm-emitting Al-free active region diode lasers / A. Al Muhanna, J. K. Wade, T. Earles, J. Lopez, L. J. Mawst // *Appl. Phys. Lett.* - 1998. - Vol.73, №20. - P.2869 2871.
102. Peranio N. Structural and chemical analysis of CdSe/ZnSe nanostructures by transmission electron microscopy / N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Ivanov // *Phys. Rev. B* – 2000. – Vol.61, №23. – P.16015.
103. Kyutt R.N. Broadening of submonolayer CdSe sheets in CdSe/ZnSe superlattices studied by x-ray diffraction / R.N. Kyutt, A.A. Toropov, S.V. Sorokin, T.V. Shubina, S.V. Ivanov, M. Karlsteen, M. Willander // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol.75. – P.373.
104. Fujita S. Metalorganic molecular beam epitaxial growth and characterization of CdSe/ZnSe strained-layer single quantum wells and superlattices on GaAs substrates / S. Fujita, Y. Wu, Y. Kawakami, S. Fujita // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol.72. – P.5233.
105. Hwang S.J. Effect of hydrostatic pressure on strained CdSe/ZnSe single quantum wells / S.J. Hwang, W. Shan, J.J. Song, Z.Q. Zhu, T. Yao // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol.64. – P.2267.
106. Zhu Z. Interfacial alloy formation in ZnSe/CdSe quantum-well heterostructures characterized by photoluminescence spectroscopy / Z. Zhu, H. Yoshihara, K. Takebayashi, T. Yao // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – Vol.63. – P.1678.
107. Flack F. Near-field optical spectroscopy of localized excitons in strained CdSe quantum dots / F. Flack, N. Samarth, V. Nikitin, P.A. Crowell, J. Shi, J. Levy, D.D. Awschalom // *Phys. Rev. B* – 1996. – Vol.54, №24. – P.R17312.
108. Rabe M. Self-assembled CdSe quantum dots Formation by thermally activated surface reorganization / M. Rabe, M. Lowisch, F. Henneberger / *J. Cryst. Growth* – 1998. – Vol.184/185. – P.248.

109. Litvinov D. On the origin of the “coffee-bean” contrast in transmission electron microscopy images of CdSe/ZnSe quantum dot structures / D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, H. Preis, S. Bauer, E. Kurtz // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol.89. – P.4150.
110. Litvinov D. Determination of critical thickness for defect formation of CdSe/ZnSe heterostructures by transmission electron microscopy and photoluminescence spectroscopy / D. Litvinov, M. Schowalter, A. Rosenauer, B. Daniel, J. Fallert, W. Löffler, H. Kalt, M. Hetterich // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 2008. – Vol.205, №12. – P.2892–2897.
111. Зубелевич В.З. Катастрофическая деградация лазеров с оптической накачкой на основе гетероструктур с квантовыми точками CdSe/ZnSe и квантовыми ямами InGaN/GaN / В.З. Зубелевич, А.Г. Войнилович, Е.В. Луценко, Г.П. Яблонский, А.С. Шуленков, С.В. Сорокин, И.В. Седова, С.В. Гронин, С.В. Иванов, Н. Kalisch, М. Neuken // Труды 8го Белорусско-Российского семинара “Полупроводниковые лазеры и системы на их основе” – 2011. – с.123.
112. Tinjod F. Key parameters for the formation of II–VI self-assembled quantum dots / F. Tinjod, I.-C. Robin, R. Andre, K. Kheng, H. Mariette // *J. Alloys Comp.* – 2004. – Vol.371. – P.63.
113. Yang F. Origin of the Stokes shift: A geometrical model of exciton spectra in 2D semiconductors / F. Yang, M. Wilkinson, E. J. Austin, K. P. O’Donnell // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – Vol.70, №3. – P.323–326.

## Основные работы, включенные в диссертацию

### Публикации в периодических изданиях, рекомендованных ВАК:

- A 1. Ivanov S.V. Compact green laser converter with injection pumping, based on MBE grown II-VI nanostructures / S.V. Ivanov, E.V. Lutsenko, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Gronin, A.G. Voinilovich, N.P. Tarasuk, G.P. Yablonskii, P.S. Кор`ев // J. Cryst. Growth – 2009. - Vol.311, № 7. – P.2120-2122.
- A 2. Луценко Е.В. Лазер с оптической накачкой на квантовых точках Cd(Zn)Se/ZnSe и микрочип-конвертер для желто-зеленого диапазона спектра / Е.В. Луценко, А.Г. Войнилович, Н.В. Ржеуцкий, В.Н. Павловский, Г.П. Яблонский, С.В. Сорокин, С.В. Гронин, И.В. Седова, П.С. Копьев, С.В. Иванов, М. Аланзи, А. Хамидалдин, А. Альямани // Квантовая электроника – 2013. - Т.43, № 5. – P.418-422.
- A 3. Gronin S.V. Structural and optical optimization of ZnSe-based laser heterostructures with graded index waveguide / S.V. Gronin, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, G.V. Klimko, K.G. Belyaev, A.V. Lebedev, A.A. Sitnikova, A.A. Toropov, S.V. Ivanov // Phys. Stat. Sol. (c) – 2012. - Vol.9, № 8-9. – P.1833-1836.
- A 4. Сорокин С.В. Молекулярно-пучковая эпитаксия короткопериодных сверхрешеток ZnSSe/CdSe для применения в многопереходных солнечных элементах  $A^{III}B^V/A^{II}B^{VI}$  / С.В. Сорокин, С.В. Гронин, И.В. Седова, Г.В. Климко, Е.А. Европейцев, М.В. Байдакова, А.А. Ситникова, А.А. Торопов, С.В. Иванов // ФТП – 2015. – Т. 49 – С. 1024-1030.
- A 5. Gronin S.V. ZnSe-based laser structures for electron-beam pumping with graded index waveguide / S.V. Gronin, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Ivanov, E.V. Zdanova, M.M. Zverev // Phys. Stat. Sol. (c) – 2010. - Vol.7, № 6. – P.1694-1696.

- A 6. Vainilovich A.G. Internal parameters and optical properties of green II-VI heterostructure lasers with active region composed of multi-sheet electronically-coupled CdSe quantum dots / A.G. Vainilovich, E.V. Lutsenko, N.P. Tarasuk, V.N. Pavlovskii, A.L. Gurskii, G.P. Yablonskii, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, S.V. Gronin, S.V. Ivanov, P.S. Kop`ev // *Phys. Stat. Sol. (c)* – 2010. - Vol.7, №6. – P.1691-1693.
- A 7. Lutsenko E.V. Laser characteristics of a heterostructure with a five Cd(Zn)Se QD sheet active region embedded in non-symmetrical superlattice graded-index waveguide / E.V. Lutsenko, A.G. Vainilovich, N.P. Tarasuk, V.N. Pavlovskii, G.P. Yablonskii, A. Alyamani, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, S.V. Gronin, P.S. Kop`ev, S.V. Ivanov // *Phys. Stat. Sol. (c)* – 2012. - Vol.9, № 8-9. – P.1837-1839.
- A 8. Сорокин С.В. Молекулярно-пучковая эпитаксия гетероструктур широкозонных соединений  $A^{II}B^{VI}$  для низкопороговых лазеров с оптической и электронной накачкой / С.В. Сорокин, С.В. Гронин, И.В. Седова, М.В. Рахлин, М.В. Байдакова, П.С. Копьев, А.Г. Войнилович, Е.В. Луценко, Г.П. Яблонский, Н.А. Гамов, Е.В. Жданова, М.М. Зверев, С.С. Рувимов, С.В. Иванов // *ФТП* – 2015. - Т.49, № 3. – P.342-348.
- A 9. Sedova I.V. CdSe quantum dots embedded in a ZnCdSe quantum well: towards efficient yellow photoluminescence / I.V. Sedova, O.G. Lyublinskaya, S.V. Sorokin, S.V. Gronin, A.A. Sitnikova, S.V. Ivanov // *J. Korean Phys. Soc.* – 2008. - Vol.53, № 2. – P.3012-3015.
- A 10. Gronin S.V. CdSe/ZnCdSe quantum dot heterostructures for yellow spectral range grown on GaAs substrates by molecular beam epitaxy / S.V. Gronin, S.V. Sorokin, D.R. Kazanov, I.V. Sedova, G.V. Klimko, E.A. Evropeytsev, S.V. Ivanov // *Acta Phys. Pol. A* – 2014. - Vol.126, №5. – P.1096-1099.

- A 11. Lutsenko E.V. Violet-green laser converter based on MBE grown II-VI green lasers with multiple CdSe quantum dot sheets, pumped by InGaN laser diode / E.V. Lutsenko, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, A.G. Vainilovich, N.P. Tarasuk, V.N. Pavlovskii, G.P. Yablonskii, S.V. Gronin, P.S. Kop`ev, S.V. Ivanov // Phys. Stat. Sol. (b) – 2010. - Vol.247, №6. – P.1557-1560.
- A 12. Sorokin S.V. Violet-green electrically pumped laser converters with output power over 150 mW / S.V. Sorokin, I.V. Sedova, S.V. Gronin, G.V. Klimko, K.G. Belyaev, S.V. Ivanov, A. Alyamani, E.V. Lutsenko, A.G. Vainilovich, G.P. Yablonskii // Electron. Lett. – 2012. - Vol.48, №2. – P. 118-119.
- A 13. Gronin S.V. Effective Green Semiconductor Lasers with Multiple CdSe/ZnSe QD Active Region for Electron Beam Pumping / S.V. Gronin, M.M. Zverev, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, N.A. Gamov, D.V. Peregoudov, V.B. Studionov, P.S. Kop`ev, S.V. Ivanov // Acta Phys. Pol. A – 2008. - Vol.114, №5. – P.1115-1122.
- A 14. Sedova I.V. Low-threshold green laser heterostructures with Zn(Mg)SSe/ZnSe graded-index superlattice waveguide: Structural and optical properties / I.V. Sedova, E.V. Lutsenko, S.V. Gronin, S.V. Sorokin, A.G. Vainilovich, A.A. Sitnikova, G.P. Yablonskii, A. Alyamani, D.L. Fedorov, P.S. Kop`ev, S.V. Ivanov // Appl. Phys. Lett. – 2011. - Vol.98, №17. – P.171103.

Труды конференций и тезисы докладов:

- A 15. Vainilovich A.G. ZnMgSSe/ZnSe graded-index superlattice waveguide heterostructures with (Zn)CdSe quantum dot active region for green laser application / A.G. Vainilovich, E.V. Lutsenko, V.N. Pavlovskii, G.P. Yablonskii, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, S.V. Gronin, S.V. Ivanov, P.S. Kop`ev, A. Alyamani // PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE NANOMEETING 2011: PHYSICS, CHEMISTRY AND APPLICATIONS OF NANOSTRUCTURES – 2011. – P.440-443.

- A 16. Zverev M.M. The effect of mercury lamp irradiation on the threshold current density of electron beam pumped ZnSe-based lasers/ M.M. Zverev, N.A. Gamov, E.V. Zhdanova, D.V. Peregoudov, V.B. Studionov, S.V. Gronin, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, S.V. Ivanov // PROCEEDINGS - 2014 INTERNATIONAL CONFERENCE LASER OPTICS – 2014. – P.101.
- A 17. Ivanov S.V. II-VI/III-N based micro-chip green-yellow laser converters / S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, S.V. Gronin, I.V. Sedova, A.G. Vainilovich, E.V. Lutsenko // PROCEEDINGS - 2014 INTERNATIONAL CONFERENCE LASER OPTICS – 2014. – P.87.
- A 18. Гронин С.В. Лазерные гетероструктуры  $A_2B_6/GaAs(100)$  с квантовыми точками CdSe/ZnCdSe излучающие в желтой и оранжевой областях спектра / С.В. Гронин, С.В. Сорокин, И. В. Седова, Г.В. Климко, А. А. Торопов, К.Г. Беляев, С. Рувимов, Е.В. Луценко, А.Г. Войнилович, Г.П. Яблонский, С.В. Иванов // Труды 10го Белорусско-Российского семинара “Полупроводниковые лазеры и системы на их основе” – 2015. – с.106.
- A 19. Gronin S.V. Molecular Beam Epitaxy of II-VI/GaAs Laser Heterostructures for Yellow-Orange Spectral Range / S.V. Gronin, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, G.V. Klimko, S. Rouvimov, K.G. Belyaev, A.A. Toropov, E.V. Lutsenko, A.G. Vainilovich, G.P. Yablonskii, S.V. Ivanov // PROCEEDINGS - 17th (International Conferences on II-VI compounds and Related Materials – 2015. – P.208.