

Длинноволновые светодиоды ($\lambda = 3.4\text{--}3.9\text{ мкм}$) на основе гетероструктур InAsSb/InAs, выращенных методом газовой эпитаксии

© Н.В. Зотова, С.С. Кижяев[¶], С.С. Молчанов, Т.Б. Попова, Ю.П. Яковлев

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

(Получена 29 мая 2000 г. Принята к печати 30 мая 2000 г.)

Методом газовой эпитаксии из металлоорганических соединений выращены гетероструктуры InAs/InAs_{0.93}Sb_{0.07}/InAs в реакторе горизонтального типа при атмосферном давлении. На основе выращенных структур изготовлены светодиоды, работающие на длинах волн $\lambda = 3.45\text{ мкм}$ ($T = 77\text{ К}$), $\lambda = 3.95\text{ мкм}$ ($T = 300\text{ К}$). Квантовая эффективность светодиодов при комнатной температуре составила 0.12%.

Введение

В диапазоне длин волн 3–5 мкм располагаются линии поглощения ряда промышленных и природных газов — метана CH₄ (3.31 мкм), сернистого ангидрида SO₂ (3.9–4.0 мкм), углекислого газа CO₂ (4.27 мкм), окиси углерода CO (4.7 мкм), поэтому светодиоды, работающие в этом спектральном диапазоне, широко используются в газоаналитической аппаратуре и важны для охраны окружающей среды. В настоящее время для создания инфракрасных светодиодов (СД) на основе твердых растворов InAsSb широко используются жидкофазная эпитаксия [1–3], молекулярно-лучевая эпитаксия [4,5] и газозофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (МОГФЭ) [6,7]. Светодиодные структуры, как правило, состоят из активной области на основе слоя InAsSb, либо сверхрешетки InAsSb/InAs, расположенных между слоями InAsSbP или AlAsSb, создающими оптическое и электронное ограничение. Двойная гетероструктура InAs/InAsSb/InAs по сравнению со структурами типа InAsSbP/InAsSb/InAsSbP, AlAsSb/InAsSb/AlAsSb, хотя и обладает меньшим оптическим и электронным ограничением, тем не менее существенно проще и экономичнее в изготовлении.

Цель данной работы — создание на основе гетероструктур InAs/InAsSb/InAs, выращенных методом МОГФЭ, светодиодов, работающих при комнатной температуре на длине волны 3.9–4.0 мкм.

Методика эксперимента

Выращивание структур InAs/InAsSb/InAs проводилось методом МОГФЭ в стандартном реакторе горизонтального типа при атмосферном давлении. Конструкция реактора была аналогична ранее подробно рассмотренным системам [8,9]. Светодиодная структура состояла из подложки *n*-InAs ($n \simeq 2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$) с ориентацией (111)В, на которую последовательно наращивались преднамеренно нелегированные слои — InAs толщи-

ной 0.5 мкм, InAsSb (2 мкм), и легированный цинком слой InAs *p*-типа проводимости толщиной 1.5 мкм.

Общий поток водорода через реактор составлял 18 л/мин. Источниками индия, мышьяка и сурьмы являлись соответственно триметилиндий (TMIn), арсин (AsH₃), разбавленный до 20% в водороде, и триметилстиббин (TMSb). Испарители (*bubblers*) с TMIn и TMSb поддерживались при температурах 17.5 и –6°С соответственно. Поток водорода через испаритель с TMIn во всех экспериментах составлял 190 см³/мин. Для получения соединений *p*-типа проводимости проводилось легирование цинком. Источником цинка служил диэтилцинк (DeZn). Испаритель в DeZn поддерживался при температуре 4.7°С. Поток водорода через испаритель с DeZn составлял 20 см³/мин. Выращивание преднамеренно не легированного слоя InAs проводилось при температуре подложки 620°С и при отношении в газовой фазе $A^V/B^{III} = 40$. Твердый раствор InAsSb выращивался при температуре подложки 620°С и соотношениях в газовой фазе $A^V/B^{III} = 8.35$, $TMSb/(TMSb+AsH_3) = 0.48$. Для снижения диффузии цинка слой *p*-InAs выращивался при температуре 575°С.

Элементный состав твердых растворов определялся с помощью рентгеноспектрального микроанализатора CAMEBAX фирмы CAMECA.

Светоизлучающие структуры были изготовлены методом стандартной фотолитографии в виде мезодиодов. Диаметр мезы составлял 300 мкм. Сплошной омический контакт создавался на подложке. Диаметр точечного контакта наверху эпитаксиальной структуры составлял 100 мкм. Омические контакты создавались напылением золота с теллуром (на слой *n*-типа проводимости) и золота с цинком (на слой *p*-типа проводимости).

Свойства выращенных структур исследовались с помощью фотолюминесценции (ФЛ) и электролюминесценции (ЭЛ). Оба эффекта регистрировались охлаждаемым InSb-фотодиодом по схеме синхронного детектирования. При возбуждении ФЛ использовался диодный лазер на основе GaAs (длина волны $\lambda = 0.8\text{ мкм}$, мощность излучения в импульсном режиме 10 Вт, $\tau = 5\text{ мкс}$, $f = 500\text{ Гц}$), излучение которого направлялось на выра-

[¶] E-mail: serguie@mail.ru

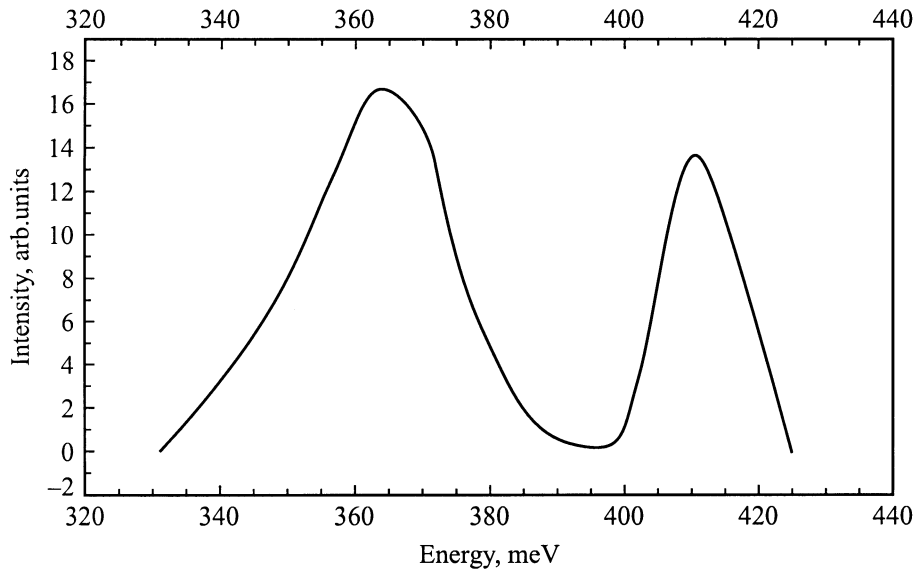


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции твердого раствора $\text{InAs}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$.

щенный слой твердого раствора InAsSb в геометрии "на отражение". ЭЛ светодиодов измерялась как в импульсном, так и в непрерывном режимах при температурах 77 и 300 К. В полученных светодиодах были измерены вольт-фарадные и вольт-амперные (ВАХ) характеристики при температурах 77 и 300 К. Емкость измерялась стандартным мостовым методом на частоте 1 МГц.

Результаты исследований и их обсуждение

Рассмотрим результаты исследований фотолюминесцентных свойств выращенных структур. Люминесцентные свойства слоев InAs n - и p -типа проводимости, выращенных методом МОГФЭ, рассматривались в работе [10]. По модели, предложенной в работе [11], было рассчитано, что для получения излучения при комнатной температуре с пиком на длине волны 4.0 мкм содержание Sb в твердом растворе InAsSb должно быть 7%. Этот твердый раствор являлся активной областью в светодиодной структуре. На рис. 1 представлен спектр ФЛ твердого раствора InAsSb с содержанием Sb 7%, выращенного на эпитаксиальном слое $n\text{-InAs}$. В спектрах четко наблюдаются 2 пика: первый (коротковолновый) принадлежит $n\text{-InAs}$ ($h\nu_{\text{max}} = 410\ \text{мэВ}$, полуширина $\Delta h\nu_{1/2} = 13\ \text{мэВ}$, что соответствует концентрации электронов $\sim 2 \cdot 10^{16}\ \text{см}^{-3}$), и второй, принадлежащий твердому раствору $\text{InAs}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ ($h\nu_{\text{max}} = 363\ \text{мэВ}$, $\Delta h\nu_{1/2} = 25\ \text{мэВ}$). Большая полуширина второго пика связана, вероятно, с участием в излучательной рекомбинации двух каналов: зона-зона и зона-(структурный акцептор) [10]. Появление в спектре ФЛ излучения от InAs связано как с проникновением возбуждающего излучения в эпитаксиальный слой (или подложку) через

узкозонный слой твердого раствора, толщина которого $d \approx 0.5\ \mu\text{м}$ оказывается меньше $1/\alpha$ ($\alpha \approx 10^4\ \text{см}^{-1}$ — коэффициент поглощения возбуждающего излучения), так и с большой диффузионной длиной неосновных носителей заряда в InAsSb [12]. Если считать, что максимум спектра ФЛ $\text{InAs}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ определяется прямыми переходами зона-зона, то энергия ширины запрещенной зоны (E_g) в приближении параболических зон и отсутствии вырождения будет на величину $kT/2$ меньше энергии

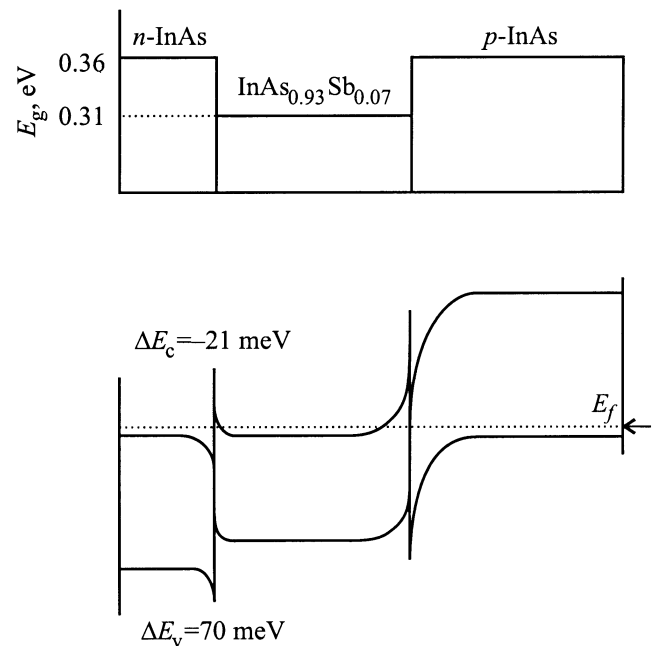


Рис. 2. Зонная диаграмма выращенной двойной гетероструктуры $n\text{-InAs}/n\text{-InAs}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}/p\text{-InAs}(\text{Zn})$ при комнатной температуре.

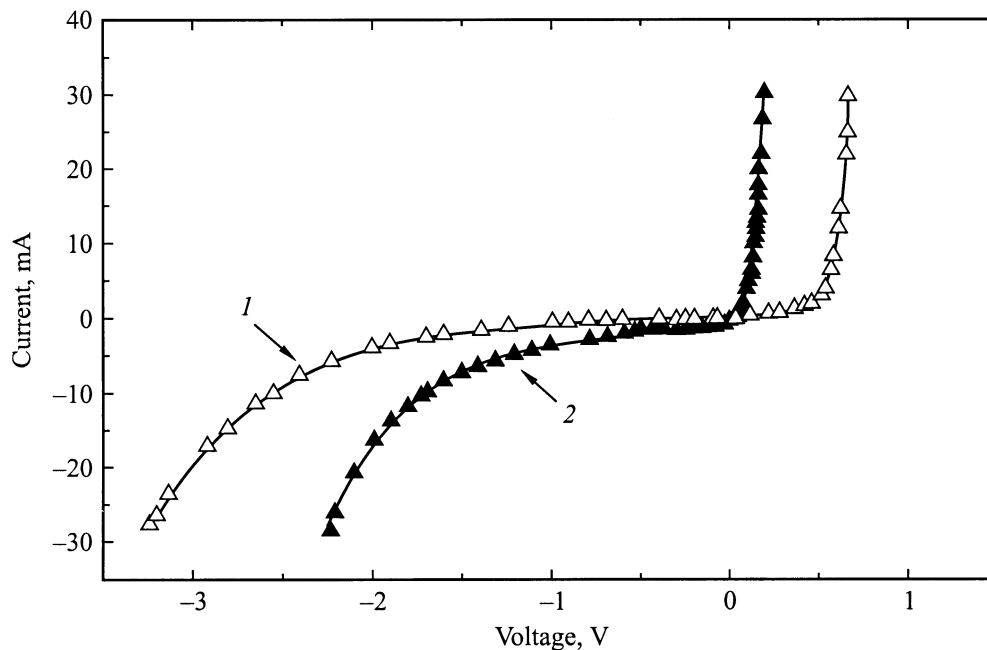


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики диода SOS-74-I-7. Температура измерения T , К: 1 — 77, 2 — 300.

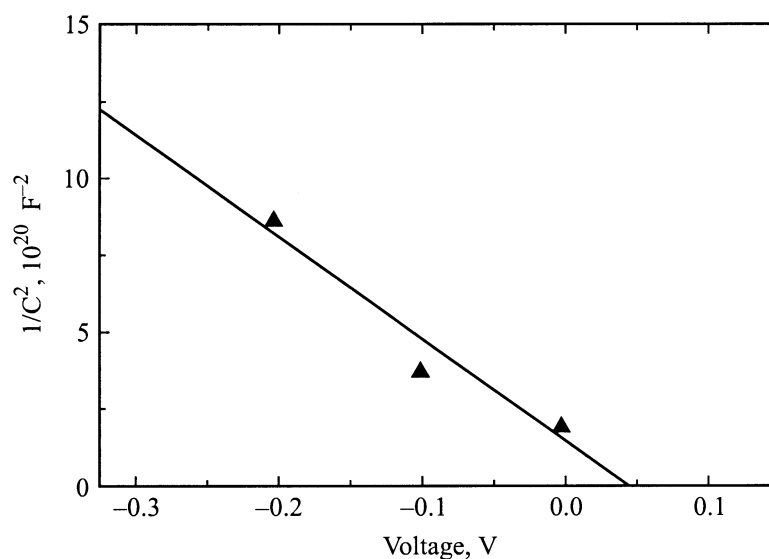


Рис. 4. Вольт-фарадная характеристика диода SOS-74-I-7, измеренная при комнатной температуре.

пика люминесценции, т. е. $E_g(T) = h\nu_{\max}(T) - kT/2$ [13]. При $T = 77$ К величину E_g можно оценить как 360 мэВ, что хорошо соответствует расчетному значению, отвечающему составу твердого раствора $\text{InAs}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ [11].

Концентрация носителей заряда в барьерных слоях InAs светодиодной структуры оценивалась из спектров ФЛ [10] и составляла $n \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $p \approx 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. На рис. 2 изображена зонная диаграмма выращенной двойной гетероструктуры при комнатной температуре. Разрывы дна зоны проводимости и потолка валентной зоны рассчитывались по модели, предложенной в работе [11]. На гетерогранице II рода разрыв дна зоны про-

водимости составляет $\Delta E_c = -21$ мэВ, разрыв потолка валентной зоны — $\Delta E_v = 70$ мэВ.

На рис. 3, 4 представлены соответственно ВАХ и вольт-фарадная характеристики диода SOS-74-I-7. Напряжение отсечки для прямой ветви ВАХ примерно совпадает с шириной запрещенной зоны твердого раствора $\text{InAs}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ при $T = 77$ К. Из ВАХ было рассчитано остаточное сопротивление $R_r = 1.25$ Ом ($T = 77$ К), 1.5 Ом ($T = 300$ К). Относительно высокое значение R_r (по сравнению с результатами работы [14], где $R_r = 0.3$ Ом при $T = 77$ К, 0.5 Ом при $T = 300$ К) связано, вероятно, с высоким сопротивлением подложек InAs .

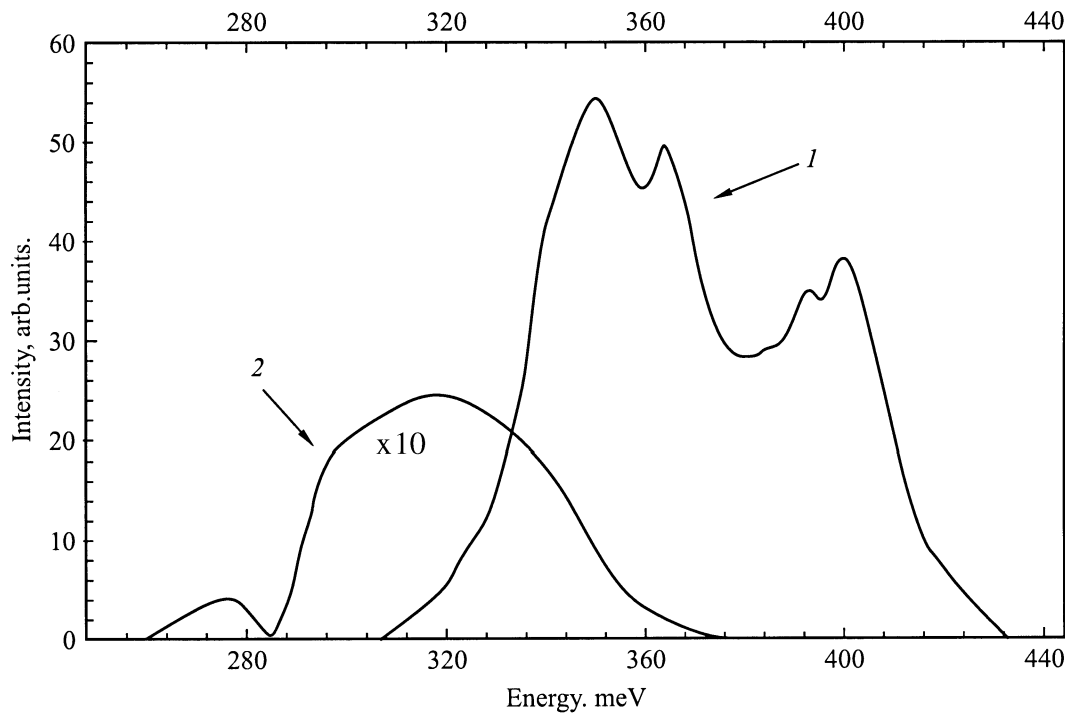


Рис. 5. Спектры электролюминесценции двойной гетероструктуры $n\text{-InAs}-n\text{-InAs}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}-p\text{-InAs}(\text{Zn})$. Температура измерений T , К: 1 — 77, 2 — 300.

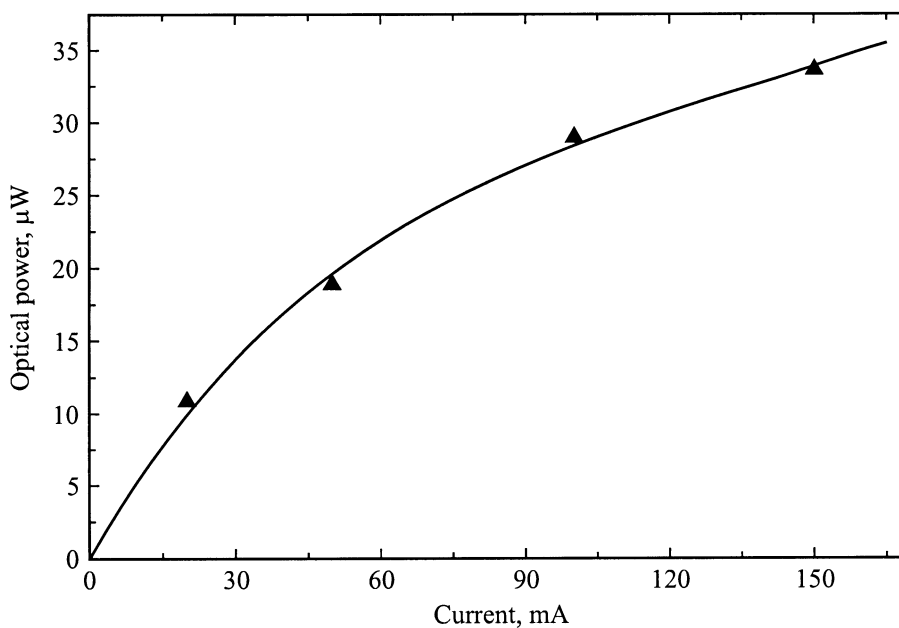


Рис. 6. Зависимость мощности излучения светодиода SOS-74-I-7 от тока, измеренная при комнатной температуре в квазипрерывном режиме ($f = 128\ \text{Гц}$).

Величина емкости при нулевом смещении составляет 70 пФ. Зависимость емкости от напряжения соответствует закону $1/C^2$ и свидетельствует о наличии резкого p - n -перехода. Из вольт-фарадной характеристики была оценена ширина области объемного заряда, составившая $10^{-5}\ \text{см}$ ($V = 0$). Малая величина напряжения отсечки

в зависимости $1/C^2 = f(V)$ требует дополнительного изучения.

На рис. 5 представлены спектры ЭЛ двойной гетероструктуры $n\text{-InAs}-n\text{-InAs}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}-p\text{-InAs}(\text{Zn})$, измеренные в импульсном режиме при 77 и 300 К. При $T = 77\ \text{К}$ видны 4 пика излучения при $h\nu = 400, 395, 364$

и 350 мэВ. Два первых относятся к InAs: рекомбинация зона–зона и зона–акцептор [10], два вторых — рекомбинация зона–зона и зона–акцептор в твердом растворе $\text{InAs}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$. Полуширина полного спектра излучения составляет 75 мэВ. Если предположить, что p – n –переход расположен на гетерогранице p -InAs– n -InAsSb, то излучательная рекомбинация, связанная с InAs, объясняется, по-видимому, тем, что диффузионные длины неравновесных носителей заряда больше, чем толщина активного слоя. Максимум при $h\nu = 364$ мэВ, так же как и в спектре ФЛ, соответствует переходу зона–зона в твердом растворе состава $\text{InAs}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$. Спектр ЭЛ светодиода при 300 К очень широк ($\Delta h\nu_{1/2} = 54$ мэВ) и включает в себя, как и при 77 К рекомбинацию в InAs и $\text{InAs}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$. Максимум спектра излучения при $h\nu = 314$ мэВ составляют межзонные переходы в твердом растворе. Особенность в области 300 мэВ — переход зона–(акцепторный уровень), который смещен по сравнению в энергией пика при 77 К согласно температурному коэффициенту изменения ширины запрещенной зоны $\Delta E_g/\Delta T = 2.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Коротковолновая часть спектра связана с излучательной рекомбинацией в InAs. На спектре хорошо видна полоса поглощения атмосферного CO_2 .

На рис. 6 представлена зависимость мощности излучения светодиода SOS-74-I-7 от тока, измеренная в квазинепрерывном режиме ($f = 128$ Гц) при комнатной температуре. Из этой зависимости была рассчитана квантовая эффективность прибора, составившая 0.12%.

Ширина спектра ЭЛ на полувысоте у исследуемых структур при $T = 300$ К меньше, чем у СД, излучающих на длине волны $\lambda = 3.3$ мкм [7] (54 мэВ в сравнении с 70 мэВ), и отсутствие данных о квантовой эффективности СД в этой работе затрудняет сравнение. Из-за недостаточного оптического и электронного ограничения мощностные характеристики изготовленных приборов при $T = 300$ К уступают характеристикам СД на основе InAsSb/InAsP квантово-размерных структур с барьерными слоями AlAsSb ($\lambda = 4.3$ мкм, $W = 100$ мкВт в квазинепрерывном режиме при среднем значении тока $I = 200$ мА) [6]. Оптическая мощность исследуемых СД примерно совпадает с результатами, полученными в работе [5], где рассматривались СД на основе квантово-размерных структур InAs/In(As,Sb) ($\lambda \simeq 4.2$ мкм, $W \simeq 30$ мкВт при $I = 200$ мА). В этой же работе показано, что с добавлением к структуре InAs/In(As,Sb) барьерных слоев AlSb оптическая мощность СД возрастает в 3.5 раза. Мы надеемся, что выращивание барьерных слоев InAsSbP позволит существенно увеличить мощность излучения светодиодов.

Заключение

Методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений выращены гетероструктуры InAs/InAs_{0.93}Sb_{0.07}/InAs. Определены оптимальные

условия для выращивания структур такого типа в горизонтальном реакторе при атмосферном давлении. Исследованы люминесцентные свойства слоев $\text{InAs}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ и гетероструктур InAs/InAs_{0.93}Sb_{0.07}/InAs. Установлено существование одновременно с межзонной рекомбинацией в InAsSb излучательных переходов с участием акцепторных уровней. На основе выращенных структур изготовлены светодиоды, работающие на длинах волн $\lambda = 3.45$ мкм ($T = 77$ К), $\lambda = 3.95$ мкм ($T = 300$ К). В квазинепрерывном режиме ($f = 128$ Гц) при комнатной температуре квантовая эффективность светодиодов составила 0.12%.

Авторы благодарны Т.С. Лагуновой за проведение гальваномагнитных измерений на выращенных слоях. С.С. Кижаяев признателен фонду Роберта Хэйвмана (Robert Havemann Foundation) за поддержку во время проведения данной работы.

Список литературы

- [1] А. Попов, М.В. Степанов, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. Письма ЖТФ, **23**, 828 (1997).
- [2] B. Matveev, N. Zotova, S. Karandashov, M. Remennyi, N. P'inskaya, N. Stus', V. Shustov, G. Talalakin, J. Malinen. IEE Proc. Optoelectron., **145** (5), 254 (1998).
- [3] Y. Mao, A. Krier. Electron. Lett., **32** (5), 479 (1996).
- [4] W. Dobbelaere, J. De Boeck, C. Bruynseraede, R. Martens, G. Borghs. Electron. Lett., **29** (10), 890 (1993).
- [5] C. Philips, H. Hardway, J. Heber, P. Moeck, M. Pullin, P. Tang, P. Yuen. Proc. of the SPIE, Int. Soc. Opt. Engin., **3279**, 154 (1998).
- [6] R. Biefeld, A. Allerman, S. Kurtz, K. Baucom. J. Cryst. Growth, **195**, 356 (1999).
- [7] A. Stein, D. Putjer, A. Behres, K. Heime. IEE Proc. Optoelectron., **145** (5), 257 (1998).
- [8] S. Haywood, A. Henriques, N. Mason, R. Nicholas, P. Walker. Semicond. Sci. Technol., **3**, 315 (1988).
- [9] S. Haywood, A. Henriques, N. Mason, R. Nicholas, P. Walker. J. Cryst. Growth, **93**, 56 (1988).
- [10] Т.И. Воронина, Н.В. Зотова, С.С. Кижаяев, С.С. Молчанов, Ю.П. Яковлев. ФТП, **33** (10), 1168 (1999).
- [11] S. Adachi. J. Appl. Phys., **61** (10), 4869 (1987).
- [12] П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. Полупроводниковая электроника (Киев, Наук. думка, 1975).
- [13] О.А. Аллаберенов, Н.В. Зотова, Д.Н. Наследов, Л.Д. Неуймина. ФТП, **4** (10), 1939 (1970).
- [14] Н.В. Зотова, Н.П. Есина, Б.А. Матвеев, Н.М. Стусь, Г.Н. Талалакин, Т.Д. Абишев. Письма ЖТФ, **9** (7), 391 (1983).

Редактор Т.А. Полянская

Longwavelength InAsSb/InAs light emitting diodes ($\lambda = 3.4\text{--}3.9\text{ }\mu\text{m}$) grown by vapor phase epitaxy

N.V. Zotova, S.S. Kizhayev, S.S. Molchanov,
T.B. Popova, Yu.P. Yakovlev.

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract InAs/InAs_{0.93}Sb_{0.07}/InAs heterostructures have been grown by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition in a horizontal type reactor. On the basis of grown structures light emitting diodes operating on the wavelength at $3.4\text{ }\mu\text{m}$ ($T = 77\text{ K}$), $3.9\text{ }\mu\text{m}$ ($T = 300\text{ K}$) were fabricated. At room temperature the light emitting diodes quantum efficiency was 0.12%.