

Свойства светодиодов, изготовленных на основе структур InAsSbP/InAsSb, выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений

© Н.В. Зотова, С.С. Кижаев[¶], С.С. Молчанов, Т.И. Воронина, Т.С. Лагунова, Б.В. Пушный, Ю.П. Яковлев

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

(Получена 10 февраля 2003 г. Принята к печати 17 февраля 2003 г.)

Светодиоды (длина волны $\lambda = 3.3\text{--}4.5$ мкм) изготовлены на основе гетероструктур InAsSbP/InAsSb, выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Применение метода газофазной эпитаксии позволило существенно увеличить содержание фосфора в барьерных слоях (до 50%) по сравнению с традиционным методом жидкофазной эпитаксии и, следовательно, улучшить ограничение носителей заряда в активной области структур. Исследованы фотолюминесцентные свойства слоев InAsSb, электролюминесцентные свойства светодиодов, зависимости мощности излучения от тока. Изготовлены светодиоды двух типов: с выводом излучения через подложку (тип А) и с выводом излучения через эпитаксиальный слой (тип В). При комнатной температуре светодиоды в импульсном режиме (скважность 20) имели мощность излучения 1.2 мВт.

1. Введение

В настоящее время существует потребность в приборах, контролирующих уровень загрязнения окружающей среды токсичными газами. Для этой цели необходимы эффективные надежные инфракрасные излучатели, работающие при комнатной температуре. В настоящее время большинство измерительных систем, работающих в диапазоне длин волн $\lambda = 3\text{--}5$ мкм, изготавливаются на основе ламповых инфракрасных источников. Инфракрасные лампы имеют большую инерционность, что усложняет их практическое применение. Светодиоды и лазеры обладают двумя преимуществами: низкая потребляемая мощность и высокая частота модуляции. Соединения на основе солей свинца ($A^{IV}B^{VI}$) [1] и узкозонных твердых растворов HgCdTe ($A^{II}B^{VI}$) [2] обладают низкой теплопроводностью и значительной металлургической нестабильностью, что делает их менее желательными для производства инфракрасных излучателей, чем соединения $A^{III}B^V$. В настоящее время лазерные диоды в диапазоне длин волн 3–5 мкм работают устойчиво только при температурах, близких к комнатной [3–5]. Кроме этого, газоизмерительные системы на основе лазерных диодов требуют сложной системы стабилизации, так как узкий спектр лазерного излучения очень чувствителен к колебаниям температуры, которые могут значительно уменьшить точность измерений. По сравнению с лазерами светодиоды работают надежно вплоть до 180°C [6], и их широкий спектр менее чувствителен к изменениям температуры. Жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) — наиболее распространенный метод выращивания светодиодных структур на данный диапазон длин волн [6–9]. Оптическая мощность излучения 50 мкВт для длины волны $\lambda = 5.5$ мкм была получена в [8]. В [10] проведено исследование зависимости квантовой

эффективности излучения светодиодов на основе гетероструктуры InAs/AlAs_{0.16}Sb_{0.84}, выращенной методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Значение квантовой эффективности составляло 24% при малых токах и концентрации носителей заряда (дырок) в активной области $p = 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³. В [11–13] Sb-содержащие напряженные квантово-размерные структуры были использованы в активной области для подавления безызлучательных оже-процессов. Светодиоды с длиной волны излучения 4.3 мкм были созданы на основе каскадных квантово-размерных InAsSb-структур, выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ) [12]. В [13] на основе выращенных методов МЛЭ напряженных сверхрешеток InAs/InAsSb были созданы светодиоды с длиной волны 4.2 мкм и оптической мощностью излучения 100 мкВт при токе 2 А.

Исследования по созданию светодиодов на основе диффузионных структур $p\text{--}n\text{--}InAs$, излучающих в диапазоне ~ 3.3 мкм, были начаты Д.Н. Наследовым и Н.В. Зотовой еще в 1970 г. [14]. Данная работа является продолжением начатых ранее исследований и посвящена созданию гетеросветодиодов в этом же спектральном диапазоне методом МОГФЭ [15]. Задача нашей деятельности — усовершенствование технологии выращивания методом МОГФЭ гетероструктур InAsSbP/InAsSb и улучшение характеристик светодиодов, созданных ранее различными методами, с целью сделать их более пригодными для использования в системах экологического мониторинга.

2. Экспериментальная часть

Гетероструктуры InAsSbP/InAsSb были выращены в реакторе горизонтального типа при атмосферном давлении. Подложки InAs размещались на молибденовом подложкодержателе с резистивным нагревом. Общий

[¶] E-mail: serguie@mail.ru

поток водорода через реактор был 18 л/мин. В качестве источников использовались триметилиндий (TMIn), триметилсурьма (TMSb), диэтилцинк (DeZn), бисциклопентадиенил магния $(C_5H_5)_2Mg$ и гидриды — фосфин PH_3 , арсин AsH_3 , разбавленные до 20% водородом. Емкости с TMIn, TMSb, DeZn и $(C_5H_5)_2Mg$ поддерживались при температурах 28, -6, 5 и 20°C соответственно во всех экспериментах. Для выращивания структур использовались подложки InAs, легированные серой (*n*-тип) или цинком (*p*-тип) до концентрации носителей соответственно $n \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ $p \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Подложки *n*-типа проводимости перед осуществлением процесса роста обрабатывались в смеси $HCl:H_2O:CrO_3$; подложки *p*-типа не требовали дополнительной подготовки.

Рассогласование между эпитаксиальным слоем и подложкой определялось методом рентгено-структурного анализа. Элементный состав слоев измерялся при помощи рентгеновского микроанализатора САМЕВАХ фирмы САМЕСА. Концентрации примесей в эпитаксиальных слоях были определены методом вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС). Оптические свойства слоев InAsSb были исследованы методом фотолюминесценции (ФЛ) при $T = 77 \text{ К}$. Излучение регистрировалось с помощью охлаждаемого фото диода на основе InSb. Монохроматор ИКМ-1 применялся как диспергирующий прибор. ФЛ возбуждалась диодным лазером на основе GaAs (длина волны излучения $\lambda = 0.8 \text{ мкм}$, оптическая мощность излучения в импульсном режиме 10 Вт, длительность импульса $\tau = 5 \text{ мкс}$, частота $f = 500 \text{ Гц}$). Электролюминесценция (ЭЛ) светодиодов исследовалась в импульсном и квазинепрерывном режимах при комнатной температуре. Мощность излучения была измерена калиброванным прибором (фирма OPHIR Ltd.) с термопарной головкой 2A-SH.

3. Выращивание структур и изготовление светодиодов

Светодиоды типа А состояли из подложки *n*-InAs ($n \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), на которой были выращены нелегированный барьерный слой $InAs_{0.27}Sb_{0.23}P_{0.50}$ толщиной 0.7 мкм, активный нелегированный слой $InAs_{1-x}Sb_x$ толщиной 2.5 мкм и барьерный слой *p*- $InAs_{0.27}Sb_{0.23}P_{0.50}$ толщиной 2 мкм, легированный цинком или магнием. Последующие измерения методом наведенного тока показали, что *p*-*n*-переход располагался в первом барьерном слое $InAs_{0.27}Sb_{0.23}P_{0.50}$ на расстоянии 0.5 мкм от подложки *n*-InAs.

Светодиодные структуры типа В включали в себя легированную цинком подложку *p*-InAs ($p \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), нелегированную активную область $InAs_{1-x}Sb_x$, расположенную между легированным цинком и нелегированным барьерными слоями $InAs_{0.27}Sb_{0.23}P_{0.50}$ толщиной 0.5 и 2 мкм соответственно. *p*-*n*-Переход располагался на гетерогранице легированного цинком барьерного слоя

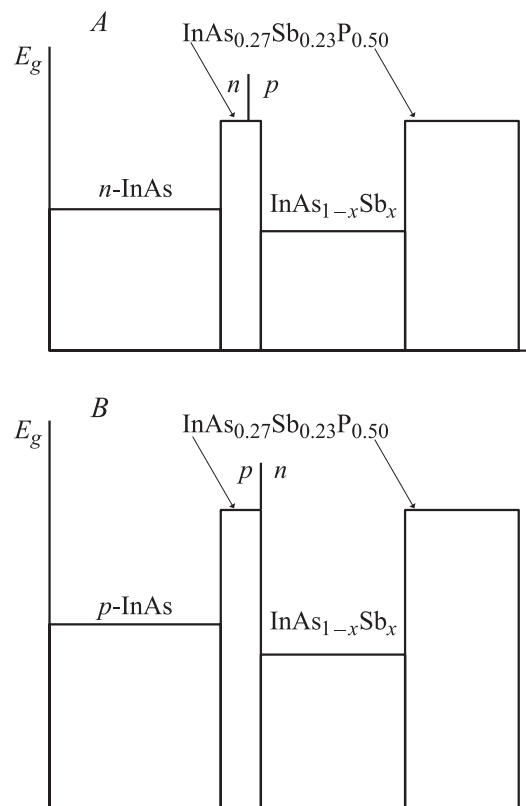


Рис. 1. Зонные диаграммы светодиодных гетероструктур типов А и В. E_g — ширина запрещенной зоны.

$InAs_{0.27}Sb_{0.23}P_{0.50}$ и активного слоя $InAs_{1-x}Sb_x$. Схематически зонные диаграммы светодиодных структур типа А и В показаны на рис. 1.

Слой $InAs_{0.27}Sb_{0.23}P_{0.50}$ были выращены при температуре 520°C. Поток водорода через емкости с TMIn и TMSb были 600 и 20 мл/мин соответственно. Поток AsH_3 и PH_3 равнялись соответственно 2 и 80 мл/мин. Уровень легирования $p \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ достигался при потоках водорода 25 мл/мин через емкость с DeZn и 9 л/мин через $(C_5H_5)_2Mg$. Концентрация носителей заряда оценивалась из измерений эффекта Холла в слоях InAsSbP, выращенных на полуизолирующих подложках GaAs. Подробности легирования эпитаксиальных слоев магнием и цинком будут сообщены позднее. Величина рассогласования между слоем $InAs_{0.27}Sb_{0.23}P_{0.50}$ и подложкой InAs $\Delta a/a$ была меньше $6 \cdot 10^{-4}$.

Слой InAsSb были выращены в диапазоне температур 575–610°C. Для расчета отношений $[A^V]/[B^{III}]$ и $[TMSb]/[TMSb + AsH_3]$ в газовой фазе были взяты значения давления паров 3 мм рт.ст. для TMIn (28°C), 22.43 мм рт.ст. для TMSb (-6°C). Слои InAs лучшего качества были получены при отношении $[A^V]/[B^{III}] = 40$, температуре роста 610°C и скорости роста 0.4 мкм/ч. Спектры ФЛ слоев InAs при температуре $T = 77 \text{ К}$ имели ширину на уровне половины максимума $\Delta h\nu_{1/2} = 10 \text{ мэВ}$; положение пика соответствовало энергии 408 мэВ. Наблюдались сверхлинейный рост ин-

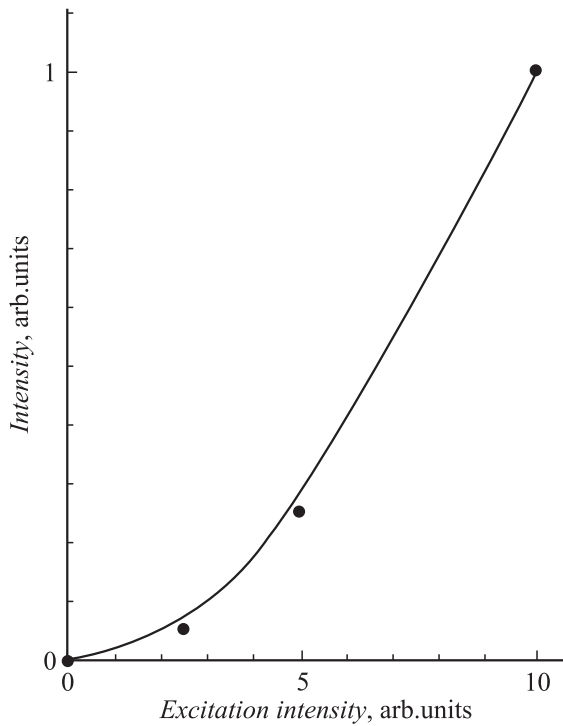


Рис. 2. Зависимость интенсивности фотолуминесценции слоев InAs от мощности возбуждения.

тенсивности излучения (рис. 2) и сужение спектра с увеличением интенсивности возбуждения. Методом ВИМС было установлено, что концентрация атомов фоновых примесей, таких как углерод и кислород, в слоях InAs ниже порога чувствительности оборудования ($\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Для InAsSb температура роста была снижена до 575°C . Зависимость содержания Sb в твердой фазе от соотношения в газовой фазе $[\text{TMSb}] / [\text{TMSb} + \text{AsH}_3]$ показана на рис. 3. При концентрациях TMSb в газовой фазе, больших, чем показано на рис. 3, на поверхности наблюдались капли Sb.

Светодиоды были изготовлены методом стандартной фотолитографии. Чипы *A* монтировались эпитаксиальной стороной вниз, чипы *B* размещались подложкой вниз, в остальном исполнении конструкции чипов не отличались. Точечные контакты на верхней стороне чипов были диаметром 100 мкм. Контакты формировались вакуумным напылением золота и теллура на *n*-слой и золота с цинком на *p*-слой. Размеры чипов были $500 \times 500 \text{ мкм}^2$, толщина 200 мкм, обратная сторона чипа монтировалась на стандартном корпусе. Дополнительно на корпус монтировался параболический отражатель для сужения диаграммы направленности излучения до $10\text{--}12^\circ$.

В активной области светодиодов использовались слои различного состава (InAs, InAs_{0.935}Sb_{0.065}, InAs_{0.895}Sb_{0.105}, InAs_{0.843}Sb_{0.157}) с целью получить светодиоды с различными длинами волн. Положения пиков на спектрах ФЛ: для InAs — 408 мЭВ,

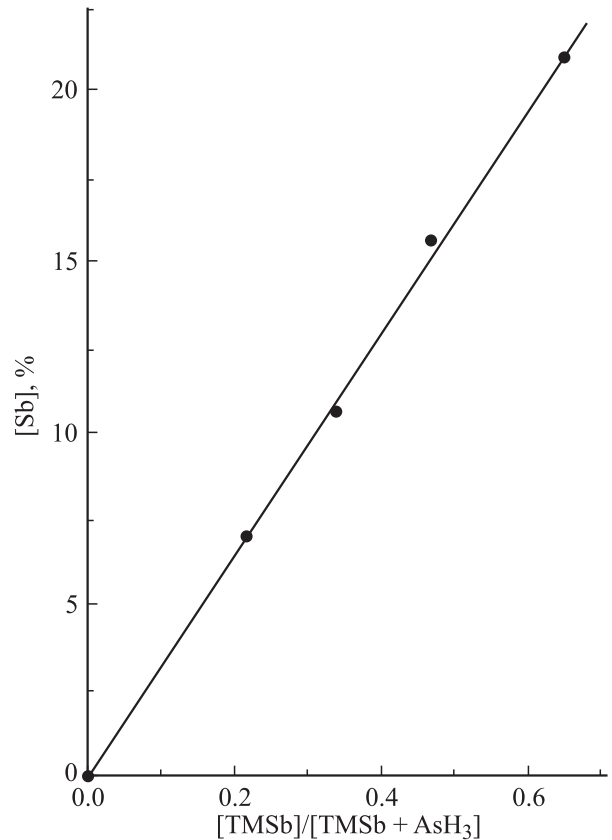


Рис. 3. Зависимость содержания Sb в твердой фазе от отношения $[\text{TMSb}] / [\text{TMSb} + \text{AsH}_3]$ в газовой фазе.

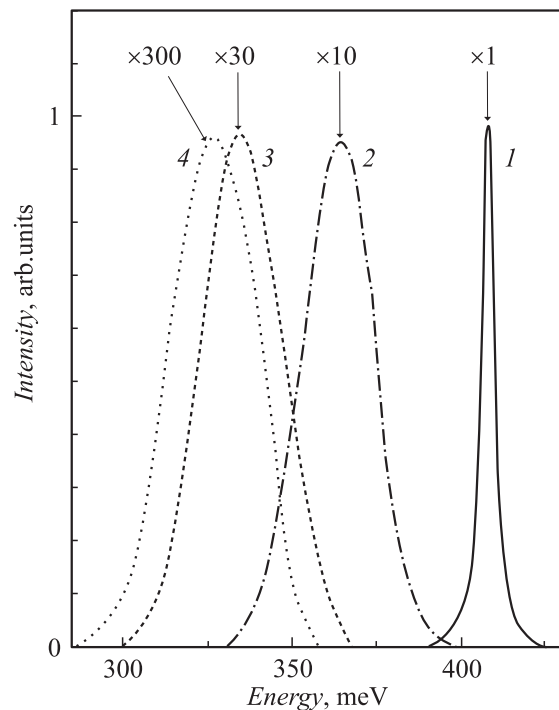


Рис. 4. Спектры фотолуминесценции твердых растворов InAs_{1-x}Sb_x: 1 — $x = 0$ (InAs), 2 — $x = 0.065$, 3 — $x = 0.105$, 4 — $x = 0.157$.

InAs_{0.935}Sb_{0.065} — 364 мэВ, InAs_{0.895}Sb_{0.105} — 335 мэВ, InAs_{0.843}Sb_{0.157} — 326 мэВ. Спектры ФЛ твердых растворов показаны на рис. 4. Температурная зависимость спектров ЭЛ светодиодов подчиняется уравнению для температурного изменения ширины запрещенной зоны:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (T + \beta), \quad (1)$$

где $\alpha = 0.25$ мэВ/К и $\beta = 80$ К.

На рис. 5 показаны спектры ЭЛ светодиодов А, излучающих на различных длинах волн при комнатной температуре. Инжекционный ток был 50 мА при работе в квазинепрерывном режиме. Положения пиков не менялись в интервале токов 0–200 мА. Интенсивность электролюминесценции падает и ширина спектров увеличивается с увеличением содержания Sb в активном слое. Растущее рассогласование между эпитаксиальной структурой и подложкой и возрастающая роль безызлучательных оже-процессов — наиболее вероятные причины подобного поведения. У светодиодов с активным слоем InAs положение пика на спектрах ЭЛ зависит от типа структуры: 3.45 мкм (А), 3.38 мкм (В). Это несоответствие вызвано, очевидно, различием в типе проводимости активного слоя. В InAs *p*-типа проводимости излучательная рекомбинация происходит с участием акцепторных уровней, расположенных выше потолка валентной зоны, и пик излучения смещается в длинноволновую сторону. Из полученных результатов можно сделать вывод, что диффузия цинка из твердой фазы пренебрежимо мала и активная область в структурах типа В имеет *n*-тип проводимости. Для светодиодов с другими длинами волн излучения спектры ЭЛ были примерно одинаковыми для структур А и В, и точное положение пика определить трудно из-за сильного поглощения излучения углекислым газом на длине волны 4.25 мкм. Измерения методом наведенного тока показывают, что положение *p*–*n*-перехода не зависит от содержания Sb в активном слое в исследуемом диапазоне составов. Вероятно, для структур с активными слоями InAsSb и InAs механизм рекомбинации одинаков. Расширенные данные о поведении примесей, цинка и магния, будут представлены позднее.

Зависимость оптической мощности светодиодов от тока в импульсном режиме показана на рис. 6. Конструкция А обеспечивает лучший отвод тепла, поэтому светодиоды типа А излучают примерно на 100% интенсивнее при больших токах инжекции. В интервале токов 0–200 мА светодиоды В более эффективны, чем А, из-за большей вероятности излучательной рекомбинации в *n*-InAs, чем в *p*-InAs [16]. Зависимость мощности излучения светодиодов типа А от длины волны при токе инжекции 1.3 А показана на вставке к рис. 6.

Вероятно, процесс безызлучательной оже-рекомбинации, разогрев структуры, рассогласование параметров решетки — факторы, ограничивающие работу светодиодов. Возможные пути увеличения эффективности светодиодов — выращивание барьерных слоев InGaAsSb

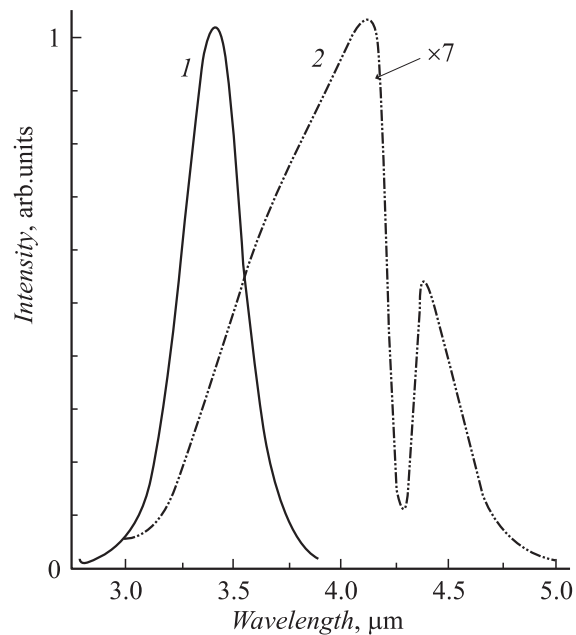


Рис. 5. Спектры электролюминесценции светодиодов типа А, излучающих на различных длинах волн при комнатной температуре: 1 — $\lambda = 3.45$ мкм, 2 — $\lambda = 4.25$ мкм.

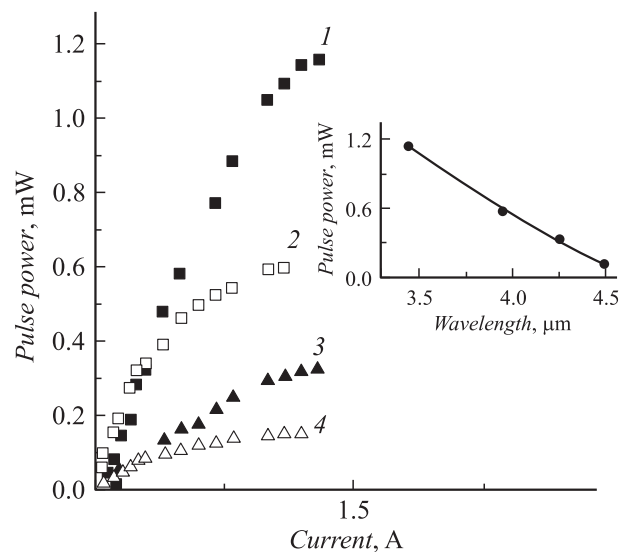


Рис. 6. Зависимость мощности излучения светодиодов от тока в импульсном режиме при $\tau = 100$ мкс, $f = 500$ Гц. 1, 3 — светодиоды типа А; 2, 4 — светодиоды типа В. Длина волны излучения $\lambda = 3.45$ (1), 3.38 (2), ~ 4.25 (3, 4). На вставке — мощность излучения светодиодов типа А в зависимости от длины волны в импульсном режиме при токе 1.3 А.

или AlGaAsSb с более эффективным ограничением для носителей заряда и использование квантово-размерных структур в активной области с целью снизить безызлучательные оже-процессы и получить длинноволновое излучение.

4. Заключение

Изготовлены светодиоды, перекрывающие диапазон длин волн 3.3–4.5 мкм, на основе гетероструктур InAsSbP/InAsSb, выращенных методом МОГФЭ. Исследована ФЛ InAs и твердых растворов InAs_{1-x}Sb_x с содержанием Sb в твердой фазе $x \approx 0, 0.065, 0.105$ и 0.157 . Изготовлены светодиоды двух типов (*A* и *B*). Измерены спектры ЭЛ и оптическая мощность излучения светодиодов. Безызлучательная оже-рекомбинация, рассогласование параметров решетки, джоулев разогрев — факторы, ограничивающие работу светодиодов. Светодиоды типа *B* более предпочтительны в диапазоне токов инжекции 0–200 мА, светодиоды типа *A* лучше использовать при токах, больших 200 мА. Получены следующие значения оптической мощности излучения в импульсном режиме: 1.2 мВт ($\lambda = 3.45$ мкм), 0.6 мВт ($\lambda = 3.95$ мкм), 0.3 мВт ($\lambda = 4.25$ мкм), 0.1 мВт ($\lambda = 4.5$ мкм).

Работа частично поддержана Научно-технологическим центром микроэлектроники при Физико-техническом институте Российской академии наук, Российским фондом фундаментальных исследований, грант 00-02-17047, и Министерством науки Российской Федерации. С.С. Кижаяев выражает благодарность фонду Роберта Хэйзмана за поддержку во время проведения данной работы.

Список литературы

- [1] Z. Feit, D. Kostyk, R.J. Woods, P. Mak. Appl. Phys. Lett., **58**, 343 (1991).
- [2] E. Hadji, J. Bleuse, N. Magnea, J.L. Pautrat. Appl. Phys. Lett., **67**, 2591 (1995).
- [3] H.K. Choi, S.J. Eglash, W.G. Turner. Appl. Phys. Lett., **64**, 2474 (1994).
- [4] T.C. Hasenberg, R.H. Miles, A.R. Kost, L. West. IEEE J. Quant. Electron., **33**, 1403 (1997).
- [5] H. Lee, L.J. Olafsen, R.J. Menna, W.W. Bewley, R.U. Martinely, I. Vurgaftman, D.Z. Garbuzov, C.L. Felix, M. Maiorov, J.R. Meyer, J.C. Connolly, A.R. Sugg, G.H. Olsen. Electron. Lett., **35**, 1743 (1999).
- [6] B.A. Matveev, N.V. Zotova, S.A. Karandashev, M.A. Remennyi, N.M. Stus, G.N. Talalakin. IEE Proc. Optoelectron., **149**, 33 (2002).
- [7] A.A. Popov, V.V. Sherstnev, Yu. P. Yakovlev, A.N. Baranov, C. Alibert. Electron. Lett., **33**, 86 (1997).
- [8] B. Matveev, N. Zotova, S. Karandashov, M. Remennyi, N. I'inskaya, N. Stus, V. Shustov, G. Talalakin, J. Malinen. IEEE Proc. Optoelectron., **145**, 254 (1998).
- [9] V.V. Sherstnev, A.M. Monahov, A. Krier, G. Hill. Appl. Phys. Lett., **77**, 3908 (2000).
- [10] M.J. Kane, G. Braithwaite, M.T. Emeny, D. Lee, T. Martin, D.R. Wright. Appl. Phys. Lett., **76**, 943 (2000).
- [11] A. Stein, D. Puttjer, A. Behres, K. Heime. IEEE Proc. Optoelectron., **145**, 257 (1998).
- [12] R.M. Biefeld, A.A. Allerman, S.R. Kurtz, K.C. Baucom. J. Cryst. Growth, **195**, 356 (1998).
- [13] M.J. Pullin, H.R. Hardaway, J.D. Heber, C.C. Philips, W.T. Yuen, P. Moeck. Appl. Phys. Lett., **74**, 2384 (1999).

- [14] O.A. Аллаберенов, Н.В. Зотова, Д.Н. Наследов, Л.Д. Неймина. ФТП, **4**, 1939 (1970).
- [15] S.S. Kizhayev, N.V. Zotova, S.S. Molchanov, Y.P. Yakovlev. IEE Proc. Optoelectron., **149**, 33 (2002).
- [16] N.P. Esina, N.V. Zotova. ФТП, **14**, 316 (1980).

Редактор Л.В. Шаронова

Characterization of the light-emitting diodes fabricated on the basis of InAsSbP/InAsSb heterostructures grown by metallorganic vapour-phase epitaxy

N.V. Zotova, S.S. Kizhayev, S.S. Molchanov, T.I. Voronina, T.S. Lagunova, B.V. Pushnyi, Yu.P. Yakovlev

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

Abstract Light-emitting diodes (wavelength $\lambda = 3.3\text{--}4.5\ \mu\text{m}$) have been produced on the basis of InAsSbP/InAsSb heterostructures. In comparison with the traditional method — liquid phase epitaxy, the metallorganic vapour phase epitaxy utilization allowed us to enlarge significantly the phosphorous content in the cladding layers (up to 50%). The photoluminescence of InAsSb layers, electroluminescence properties of the diodes, and light-current characteristics are investigated. Fabricated were the diodes of two types: with emission being extracted through the substrate (*A* type), and with emission being extracted through the epitaxial layer (*B* type). When operating at 5% duty cycle at the room temperature wavelength $\lambda = 3.45\ \mu\text{m}$, the pulse power of the diodes is measured as 1.2 mW under 1.3 A drive current.