07

Светодиоды на основе твердых растворов GaInAsSb для спектрального диапазона 2.5−2.8 μm

© Я.А. Пархоменко, Э.В. Иванов, Е.В. Куницына, А.А. Пивоварова, А.В. Нащекин, И.А. Андреев, Н.Д. Ильинская, Ю.П. Яковлев

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Ed@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 июня 2025 г.
В окончательной редакции 1 августа 2025 г.
Принято к публикации 2 августа 2025 г.

На основе гетероструктур n-GaSb/n-$Ga_{0.74}In_{0.26}As_{0.22}Sb_{0.78}$/$p$-GaSb, выращенных методом жидкофазной эпитаксии с использованием свинца в качестве нейтрального растворителя, впервые созданы светодиоды, излучающие в диапазоне длин волн 2.5−2.8 μm при комнатной температуре. Представлены результаты исследования электрических и электролюминесцентных характеристик указанных светодиодов. Импульсная оптическая мощность в квазинепрерывном режиме при токе инжекции 200 mA составляла 7.4 μW. Разработанные светодиоды могут использоваться для детектирования углекислого газа и паров воды в атмосфере.

Ключевые слова: светодиоды, электролюминесценция, гетероструктуры GaSb/GaInAsSb, жидкофазная эпитаксия, свинцовые растворы-расплавы.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.21.61525.20419

В спектральном диапазоне 2−5 μm находится несколько фундаментальных полос поглощения диоксида углерода (CO_2) [1], который является основным парниковым газом и может оказывать негативное воздействие на организм человека [2]. Обычно при детектировании CO_2 оптическим абсорбционным методом используется наиболее мощная из этих полос, расположенная на длине волны $\lambda = 4.3\,\mu$m [3,4]. В то же время углекислый газ имеет другую сильную полосу поглощения в области 2.7−2.8 μm, причем оптическая мощность светодиодов, излучающих в двухмикронном диапазоне длин волн, значительно превышает уровень мощности светодиодов, работающих в районе 4−5 μm [5]. Однако полосы поглощения CO_2 в окрестности длин волн 2.70 и 2.77 μm перекрываются с интенсивными полосами поглощения паров воды ($\lambda \approx 2.68$ и 2.78 μm) [1], что вызывает некоторые трудности при их использовании [6–8]. Тем не менее существование на длине волны $\lambda \approx 2.60\,\mu$m полосы поглощения, связанной только с молекулами воды, позволяет разделить влияние CO_2 и H_2O и детектировать эти вещества по отдельности.

Ранее нами были проведены исследования электрических и электролюминесцентных (ЭЛ) характеристик светодиодов с максимумом в районе 2.3 и 2.44 μm, в активной области которых использовались твердые растворы $Ga_{1-x}In_xAsSb$ ($x = 0.21$ и 0.25 соответственно), выращенные методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) из содержащих свинец растворов-расплавов [9]. Наличие свинца в жидкой фазе позволяет изменить границу области несмешиваемости и обеспечить содержание индия более 0.24 в твердых растворах $Ga_{1-x}In_xAsSb$, полученных при температуре $T = 560\,^\circ$C.

Настоящая работа является продолжением предыдущих исследований с целью продвижения в длинноволновую область ЭЛ для детектирования CO_2 в полосе поглощения вблизи 2.7 μm. Для решения данной задачи необходимо использовать изопериодные твердые растворы $Ga_{1-x}In_xAsSb$ с содержанием индия $x > 0.25$. Получение таких материалов без существенного понижения температуры эпитаксии возможно только с помощью нейтрального растворителя.

Гетероструктуры n-GaSb/n-GaInAsSb/p-GaSb выращивались методом ЖФЭ на подложках n-GaSb:Te (100) с концентрацией носителей $n = (1-5)\cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$. В качестве активной области использовался слой $Ga_{0.74}In_{0.26}As_{0.22}Sb_{0.78}$ толщиной $d \sim 0.15\,\mu$m, выращенный из содержащих свинец растворов-расплавов. Ширина запрещенной зоны твердого раствора $Ga_{0.74}In_{0.26}As_{0.22}Sb_{0.78}$, рассчитанная исходя из параметров прогиба для квазибинарной системы [10], составляла $E_g = 0.47-0.49$ eV (при $T = 300$ K). Накрывающий слой p-GaSb:Ge толщиной 2.5 μm являлся широкозонным эмиттером. В процессе эпитаксии твердый раствор GaInAsSb легировался Te, при этом были выращены два типа гетероструктур, различавшиеся концентрацией носителей n в активной области: структура $A\,(n \sim 3\cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3})$ и $B\,(n \sim 5\cdot 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3})$. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, рассогласование периодов кристаллических решеток эпитаксиальных слоев и подложки составляло не более $1\cdot 10^{-3}$. Химический состав четверного твердого раствора $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ определялся методом количественного рентгеноспектрального анализа с помощью микроанализатора JXA-5 CAMEBAX.

Методом контактной фотолитографии и жидкостного химического травления со стороны верхнего слоя p-GaSb формировались кольцевые контакты светодиодных чипов (ширина 30 μm, внутренний диаметр 200 μm) и квадратная меза размером $400 \times 400\,\mu$m. Омические контакты к материалам n- и p-типа создавались методом высоковакуумного термического напыления системы Cr–Au–Ni–Au с последующим вжиганием в атмосфере водорода. Утолщение кольцевого омического контакта до $\sim 2\,\mu$m проводилось методом локального электрохимического осаждения Au. Со стороны подложки n-GaSb на сплошной омический контакт дополнительно напылялась система Cr–Au до общей толщины $\sim 0.6\,\mu$m. Светодиодные чипы монтировались на корпуса TO-18 подложкой к основанию.

Были исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ), а также ЭЛ-характеристики светодиодов на основе гетероструктур n-GaSb/n-GaInAsSb/p-GaSb при комнатной температуре. Для регистрации ВАХ использовалась автоматизированная установка, сопряженная с персональным компьютером. Был реализован так называемый квазинепрерывный режим питания изучаемых образцов: прямоугольные импульсы тока с коэффициентом заполнения 50 % и частотой повторения 512 Hz. При этом в случае прямого смещения отрицательный потенциал был приложен к подложке n-GaSb, а положительный — к накрывающему слою p-GaSb, обратное смещение соответствовало противоположной полярности.

Спектральные характеристики ЭЛ исследовались с помощью автоматизированной установки на основе монохроматора DK-480 (CVI Laser Corp., NM) с дифракционной решеткой 300 mm^{-1}, фотовольтаического детектора InSb J10D-M204-R04M-60 (Judson Technologies, PA), охлаждаемого жидким азотом, а также цифрового селективного усилителя SR-810 (Stanford Research Systems Inc., CA). Калибровка монохроматора, фотодетектора и других измерительных приборов была проведена изготовителями в заводских условиях. Регистрировалось оптическое излучение, выходящее из гетероструктуры через верхний слой p-GaSb. Измеренный и оцифрованный фотосигнал передавался в компьютер, который управлял процессом записи спектров. ЭЛ возбуждалась в режиме прямого смещения прямоугольными импульсами тока с теми же характеристиками, что и в случае регистрации ВАХ.

Для измерения абсолютных значений оптической мощности использовался калиброванный фотоприемник J10D-M204-R04M-60. Мощностные ЭЛ-характеристики светодиодов определялись с учетом диаграммы направленности излучения.

Типичные ВАХ, зарегистрированные для гетероструктур A и B, показаны на рис. 1. Исследованные гетероструктуры демонстрировали диодную зависимость тока от приложенного напряжения. Прямая ветвь ВАХ для структуры B характеризовалась бóльшими значениями напряжения отсечки

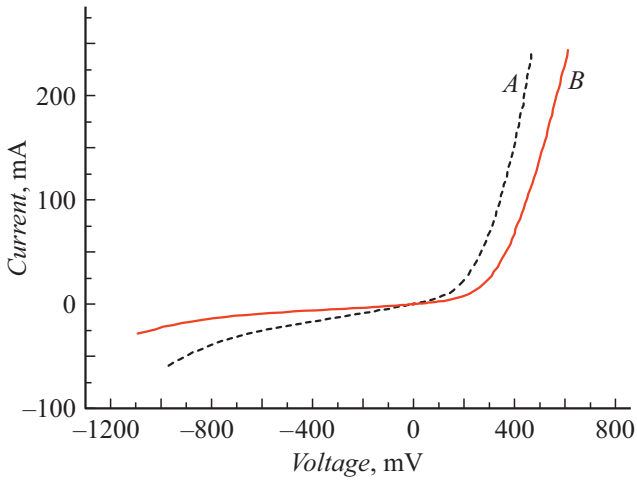

Рис. 1. Вольт-амперные характеристики гетероструктур A и B при температуре $T = 300$ K.

$U_0 \approx 0.32-0.38$ V (для различных образцов) и последовательного сопротивления $R_S \approx 0.8-1.2\,\Omega$, чем для структуры A ($U_0 \approx 0.25-0.28$ V, $R_S \approx 0.8-0.9\,\Omega$). Соотношение величин последовательного сопротивления согласуется с данными о концентрации носителей в активном слое GaInAsSb для гетероструктур A и B. В то же время измеренные значения напряжения отсечки для обеих структур были заметно меньше ширины запрещенной зоны активной области $Ga_{0.74}In_{0.26}As_{0.22}Sb_{0.78}$ ($E_g \approx 0.48$ eV).

Похожее соотношение параметров U_0 и E_g наблюдалось ранее при исследовании светодиодов на основе гетероструктур InAs/InAsSb/InAsSbP с максимумом ЭЛ в районе длин волн 4.3 и 4.7 μm [4]. По-видимому, низкие величины U_0 обусловлены существованием токов утечки через примесные уровни в объеме гетероструктур. В пользу этого объяснения свидетельствуют большие значения тока в обратной ветви ВАХ (рис. 1). При этом для гетероструктуры A указанные токи были выше по абсолютной величине, чем в случае структуры B, отличавшейся меньшей концентрацией легирующей примеси в активной области (соответственно $I \approx -50$ и -20 mA при $U = -0.8$ V).

На рис. 2 представлены спектры ЭЛ для гетероструктур A и B, измеренные при различных значениях тока инжекции. Для исследованных структур спектры ЭЛ отличались по интенсивности, тогда как другие параметры (положение максимума, форма и полуширина спектра) были одинаковыми. Каждый из спектров ЭЛ представляет собой одиночную полосу, содержащую несколько характерных провалов различной глубины, форма и положение которых не зависели от тока. Данные провалы обусловлены полосами поглощения молекул воды и углекислого газа, присутствующих в воздухе [1].

Как видно из рисунка, форма спектров ЭЛ, их полуширина, а также положение максимума почти не

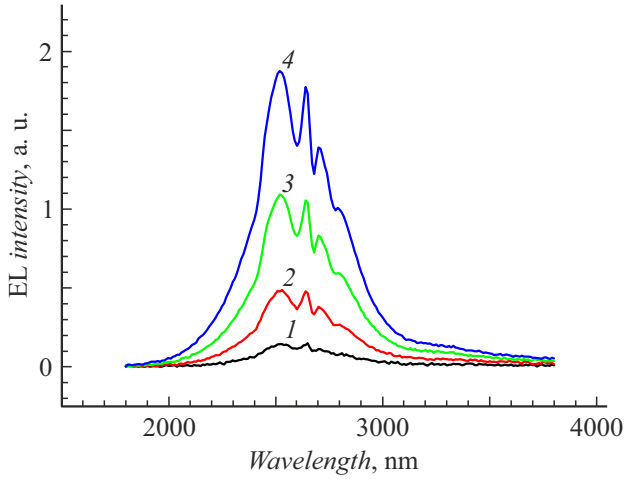

Рис. 2. Спектры ЭЛ, зарегистрированные для гетероструктур A и B при $T = 300$ K, в зависимости от тока инжекции. I, mA: *1* — 50, *2* — 100, *3* — 150, *4* — 200.

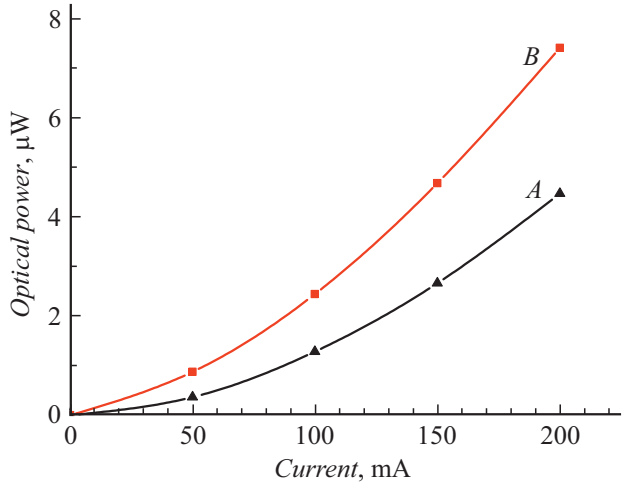

Рис. 3. Зависимости импульсной оптической мощности от тока для гетероструктур A и B при температуре $T = 300$ K.

изменялись во всем диапазоне токов инжекции от 50 до 200 mA для каждой из гетероструктур. Максимум спектров ЭЛ приходится на длину волны $\lambda_{\max} = 2.52\,\mu$m, а ширина на половине высоты составляет $\Delta\lambda \approx 420$ nm. В единицах энергии фотона эти значения соответствуют $h\nu_{\max} = 0.49$ eV и $\Delta(h\nu) \approx 80$ meV $\sim 3kT$, где k — постоянная Больцмана. Наличие полос поглощения увеличивает ширину спектров ЭЛ, а также изменяет их форму и положение максимума. Мы предполагаем, что в отсутствие поглощения длина волны в максимуме будет иметь несколько большее значение, чем следует из рис. 2. По нашим оценкам реальная величина $\lambda_{\max} \approx 2.6\,\mu$m, что согласуется с шириной запрещенной зоны твердого раствора $Ga_{0.74}In_{0.26}As_{0.22}Sb_{0.78}$. Регистрация ЭЛ-характеристик, не искаженных полосами поглощения H_2O и CO_2, будет являться предметом дальнейшего исследования.

Характерные зависимости импульсной оптической мощности P от тока инжекции I для светодиодов, созданных на основе гетероструктур A и B, показаны на рис. 3. Обе кривые хорошо аппроксимируются степенной суперлинейной функцией $P \propto I^M$, где $M > 1$. При этом мощность ЭЛ для исследованных гетероструктур составляет несколько микроватт, что заметно ниже характерных значений мощности светодиодов, работающих в двухмикронном диапазоне длин волн [5,9]. Следует отметить, что нелинейная зависимость мощности от тока для гетероструктуры B выражена слабее ($M \approx 1.5$–1.6), чем в случае структуры A ($M \approx 1.8$–1.9). В то же время гетероструктура B обеспечивает более высокую оптическую мощность (для разных образцов $P \approx 1.8$–$4.7\,\mu$W при $I = 150$ mA) по сравнению со структурой A ($P \approx 1.4$–$2.6\,\mu$W при том же значении тока). Величина внешнего квантового выхода для исследованных структур не превышает $0.75 \cdot 10^{-2}$ % (рис. 3, кривая B: $P \approx 7.4\,\mu$W при $I = 200$ mA). Соответствующее значение внутреннего квантового выхода составляет ~ 0.66 %. Эти особенности позволяют утверждать, что суперлинейная зависимость $P(I)$ обусловлена влиянием безызлучательной рекомбинации Шокли–Рида–Холла на кристаллических дефектах в активной области гетероструктур [11].

По-видимому, основной причиной невысокой эффективности излучательной рекомбинации является малая толщина активного слоя $Ga_{0.74}In_{0.26}As_{0.22}Sb_{0.78}$ ($d \sim 0.15\,\mu$m). В свою очередь небольшие значения d обусловлены технологическими трудностями роста вблизи границ области несмешиваемости. Преодоление этих проблем является перспективной задачей для последующей работы.

Ранее нами были созданы светодиоды на основе гетероструктур InAs/InAsSbP, излучавшие при комнатной температуре в спектральном диапазоне 2.6–2.8 μm [12]. При токе 200 mA в квазинепрерывном режиме выходная оптическая мощность указанных светодиодов составляла ~ 1.8–$2.3\,\mu$W. Эти параметры в несколько раз ниже соответствующих значений мощности для гетероструктур A и B, представленных в настоящей работе.

Таким образом, методом ЖФЭ из растворов-расплавов, содержащих свинец в качестве нейтрального растворителя, впервые были выращены гетероструктуры $GaSb/Ga_{1-x}In_xAsSb$ ($x = 0.26$), на основе которых были разработаны светодиоды с максимумом ЭЛ в диапазоне 2.5–2.7 μm (при $T = 300$ K). Проведенные исследования показывают, что данные светодиоды могут найти применение в различных оптоэлектронных системах в качестве компактных и эффективных источников излучения для регистрации углекислого газа и влажности в воздушной атмосфере.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Г.Г. Ишанин, Э.Д. Панков, А.Л. Андреев, Г.В. Польщиков, *Источники и приемники излучения* (Политехника, СПб., 1991), с. 48–52.

[2] И.И. Новикова, А.В. Сорокина, М.А. Лобкис, Н.А. Зубцовская, М.В. Семенихина, В.А. Щевелева, Н.И. Назимкин, Рос. вестн. гигиены, № 4, 18 (2023). DOI: 10.24075/rbh.2023.081

[3] J.G. Growder, S.D. Smith, A. Vass, J. Keddie, in *Mid-infrared Semiconductor Optoelectronics*, ed. by A. Krier. Springer Ser. in Optical Sciences (Springer-Verlag, London, 2006), p. 595–597.

[4] В.В. Романов, И.А. Белых, Э.В. Иванов, П.А. Алексеев, Н.Д. Ильинская, Ю.П. Яковлев, ФТП, **53** (6), 832 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.06.47738.9051 [V.V. Romanov, I.A. Belykh, E.V. Ivanov, P.A. Alekseev, N.D. Il'inskaya, Yu.P. Yakovlev, Semiconductors, **53** (6), 822 (2019). DOI: 10.1134/S1063782619060174].

[5] http://www.ibsg.ru

[6] M.M. Kugeiko, A.A. Baravik, J. Phys.: Conf. Ser., **2127**, 012042 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2127/1/012042

[7] В.М. Дейчули, Т.М. Петрова, А.А. Солодов, А.М. Солодов, Оптика атмосферы и океана, **35** (8), 608 (2022). DOI: 10.15372/AOO20220802 [V.M. Deichuli, T.M. Petrova, A.A. Solodov, A.M. Solodov, Atmos. Ocean. Opt., **35** (6), 634 (2022). DOI: 10.1134/S1024856022060070].

[8] É. Ducreux, B. Grouiez, S. Robert, M. Lepére, B. Vispoel, R.R. Gamache, L. Régalia, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **323**, 109026 (2024). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2024.109026

[9] А.П. Астахова, Е.А. Гребенщикова, Э.В. Иванов, А.Н. Именков, Е.В. Куницына, Я.А. Пархоменко, Ю.П. Яковлев, ФТП, **38** (12), 1466 (2004). [A.P. Astakhova, E.A. Grebenshchikova, E.V. Ivanov, A.N. Imenkov, E.V. Kunitsyna, Ya.A. Parkhomenko, Yu.P. Yakovlev, Semiconductors, **38** (12), 1419 (2004). DOI: 10.1134/1.1836064].

[10] J.C. DeWinter, M.A. Pollack, A.K. Sritastava, J.L. Zyskind, J. Electron. Mater., **14** (6), 729 (1985). DOI: 10.1007/BF02654308

[11] А.Е. Жуков, *Основы физики и технологии полупроводниковых лазеров* (Изд-во Академ. ун-та, СПб., 2016), т. 4, с. 27–32.

[12] В.В. Романов, Э.В. Иванов, А.Н. Именков, Н.М. Колчанова, К.Д. Моисеев, Н.Д. Стоянов, Ю.П. Яковлев, Письма в ЖТФ, **27** (14), 80 (2001). [V.V. Romanov, E.V. Ivanov, A.N. Imenkov, N.M. Kolchanova, K.D. Moiseev, N.D. Stoyanov, Yu.P. Yakovlev, Tech. Phys. Lett., **27** (7), 611 (2001). DOI: 10.1134/1.1388961].