

Фотолюминесценция твердых растворов $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ ($0.08 < x < 0.22$), изопериодных с InAs

© К.Д. Моисеев, А.А. Торопов, Я.В. Терентьев, М.П. Михайлова, Ю.П. Яковлев

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

(Получена 16 июня 2000 г. Принята к печати 21 июня 2000 г.)

Впервые исследована фотолюминесценция эпитаксиальных слоев $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ в интервале составов, соответствующем $0.08 < x < 0.22$, изопериодных с подложкой InAs, при $T = 80 \text{ K}$, и экспериментально оценена ширина запрещенной зоны твердых растворов. Показано, что для нелегированных слоев $p\text{-GaInAsSb}$ интенсивность межзонной излучательной рекомбинации зависит от состава четверного твердого раствора и определяется концентрацией природных структурных дефектов. Для легированных донорной примесью Te слоев $n\text{-GaInAsSb}$ в спектрах фотолюминесценции наряду с межзонной рекомбинационной полосой наблюдалась полоса излучения, связанная с излучательными рекомбинационными переходами на глубокий акцепторный уровень, образованный природным комплексом $V_{\text{Ga}}\text{Te}$ с энергией активации $E_{\text{DA}} = 122 \text{ мэВ}$.

В последние годы узкозонные гетероструктуры в системе твердых растворов GaSb–InAs активно исследуются как перспективные материалы для создания оптоэлектронных приборов, работающих в спектральном диапазоне 3–5 мкм [1–3]. Наиболее известными применениями таких приборов являются диодно-лазерная спектроскопия высокого разрешения, газовый анализ и экологический мониторинг [4]. Твердые растворы в системе Ga–In–As–Sb могут образовывать с InAs и GaSb гетеропереходы II типа, как ступенчатые, так и разъединенные [5]. Пространственное разделение и локализация электронов и дырок по разные стороны гетерограницы II типа обеспечивают высокую вероятность не прямых излучательных рекомбинационных переходов через гетерограницу, что представляет интерес для создания высокоэффективных светодиодов и фотодиодов, а также новых типов туннельно-инжекционных лазеров, работающих в среднем инфракрасном диапазоне [6,7]. Существование высокопроводящего двумерного канала на границе раздела разъединенного гетероперехода II типа открывает широкие возможности для создания датчиков Холла на основе GaInAsSb/InAs.

В настоящее время наиболее подробно изучены свойства ступенчатых гетероструктур II типа $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaSb}$ на основе четверных твердых растворов, обогащенных антимонидом галлия и изопериодных с подложками GaSb [8]. Значительно меньшее количество работ посвящено исследованию свойств разъединенных гетероструктур II типа $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{InAs}$ на основе твердых растворов с малым содержанием индия, изопериодных с подложкой InAs. Ранее нами было показано, что одиночная гетероструктура $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{InAs}$ в интервале составов с $x < 0.22$ представляет собой разъединенный гетеропереход II типа, в котором на гетерогранице существует полуметаллический канал с высокой подвижностью электронов [9]. В изотипных одиночных гетероструктурах II типа $p\text{-Ga}_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{As}_{0.22}\text{Sb}_{0.78}/p\text{-InAs}$ наблюдалась интенсивная электролюминесценция при температуре

$T = 77 \text{ K}$, обусловленная непрямой туннельной излучательной рекомбинацией через гетерограницу электронов и дырок, локализованных на гетерогранице [10]. Однако фотолюминесцентные свойства таких эпитаксиальных слоев $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ ранее не исследовались.

Цель настоящей работы — изучение фотолюминесценции твердых растворов $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, изопериодных с подложкой InAs в интервале составов, близких к антимониду галлия. Изучение фотолюминесценции дает возможность непосредственно оценить ширину запрещенной зоны исследуемого твердого раствора и позволит объяснить природу рекомбинационных переходов в объеме эпитаксиального слоя.

Слои твердых растворов $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ в интервале составов с содержанием индия $0.08 < x < 0.22$, мышьяка $y = x + 0.06$ с хорошей морфологией роста были получены методом жидкофазной эпитаксии на подложках InAs (100). Раствор–расплав был приготовлен из чистых компонентов: атомарных In и Sb с чистотой 99.9999% и 99.999% соответственно, а также нелегированных бинарных соединений InAs и GaSb с собственной концентрацией носителей $n = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $p = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Рассогласование эпитаксиального слоя с подложкой по параметру постоянной кристаллической решетки не превышало величины $\Delta a/a < 4 \cdot 10^{-4}$. Толщина слоя составляла $\sim 1.5 \text{ мкм}$.

Были выращены преднамеренно не легированные слои $p\text{-GaInAsSb}$ с концентрацией дырок, не превышающей $p = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, и слои $n\text{-GaInAsSb}$, легированные Te, с концентрацией электронов $n \approx 0.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Легирование донорной примесью осуществлялось в процессе эпитаксиального роста из раствора–расплава. Для этого были использованы бинарные монокристаллы GaSb:Te с концентрацией электронов $n = 4.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, полученные методом Чохральского.

В качестве источника возбуждения при исследовании фотолюминесценции (ФЛ) был использован полупроводниковый InGaAs-лазер, работающий в непрерывном режиме, с длиной волны излучения $\lambda = 800 \text{ нм}$.

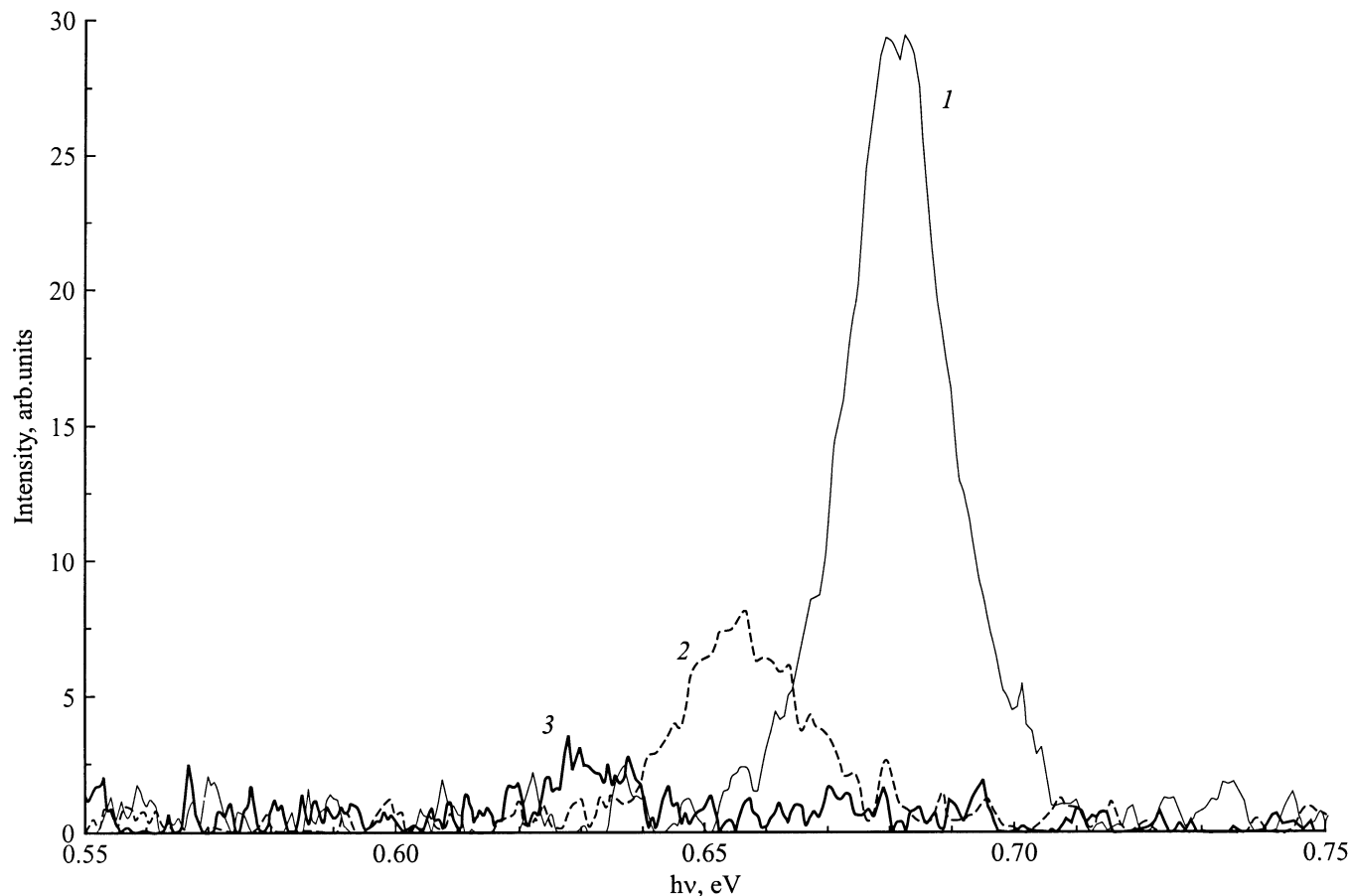


Рис. 1. Фотолуминесценция эпитаксиальных слоев $p-Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ при $T = 82$ К с различным содержанием индия в твердом растворе: 1 — $x = 0.09$, 2 — $x = 0.13$, 3 — $x = 0.17$.

Плотность мощности возбуждающего излучения на поверхности образца составляла ~ 10 Вт/см². Сигнал фотолуминесценции диспергировался однорешеточным монохроматором МДР-23 с решеткой 300 штрих/мм и регистрировался в режиме синхронного детектирования фоторезистором PbS с термоэлектрическим охлаждением. Спектры ФЛ были получены при $T = 80$ К.

Фотолуминесценция в одиночных гетероструктурах $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}/InAs$ на основе твердых растворов с содержанием индия $x = 0.09, 0.13, 0.17$ и 0.21 наблюдалась в диапазоне длин волн 1.6–2.8 мкм. Это соответствовало интервалу энергий фотонов излучательных рекомбинационных переходов $h\nu = 0.45$ – 0.8 эВ.

Для образцов с нелегированными слоями $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$, имеющими слабый p -тип проводимости, спектры ФЛ содержали одну четко выраженную полосу излучения с максимумом при энергии фотонов $h\nu_m = 680$ – 584 мэВ и полушириной $FWHM = 23$ мэВ (рис. 1). В дальнейшем будем именовать данную полосу излучения как полосу A_p . Как видно из рисунка, спектральное положение полосы A_p зависит от состава твердого раствора. С увеличением содержания In в эпитаксиальном слое максимум полосы излучения

смещается в сторону меньших энергий фотонов. Кроме того, при неизменном уровне внешнего возбуждения наблюдается сильная зависимость интенсивности пика ФЛ от состава четверного слоя. С ростом доли индия в твердом растворе от $x = 0.09$ до $x = 0.16$ интенсивность ФЛ падает на порядок, а при $x = 0.21$ полоса A_p едва различима на уровне шумов приемника.

Для образцов с легированными слоями $n-Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ спектры ФЛ содержали две полосы излучения: полосу A_n — коротковолновую, более интенсивную и узкую, с полушириной $FWHM = 22$ мэВ, и полосу B_n — длинноволновую, менее интенсивную и более широкую, $FWHM = 80$ мэВ (рис. 2). Как видно из рисунка, спектральное положение максимумов полос излучения A_n и B_n также зависит от состава твердого раствора $GaInAsSb$. С увеличением содержания индия в эпитаксиальном слое, как и в случае со слоями $p-GaInAsSb$, мы наблюдали смещение максимумов излучения обеих полос в сторону меньших энергий фотонов. Однако при этом интенсивность полосы A_n оставалась постоянной во всем исследуемом интервале составов, тогда как интенсивность полосы B_n падала с ростом доли индия в твердой фазе, и для слоев с

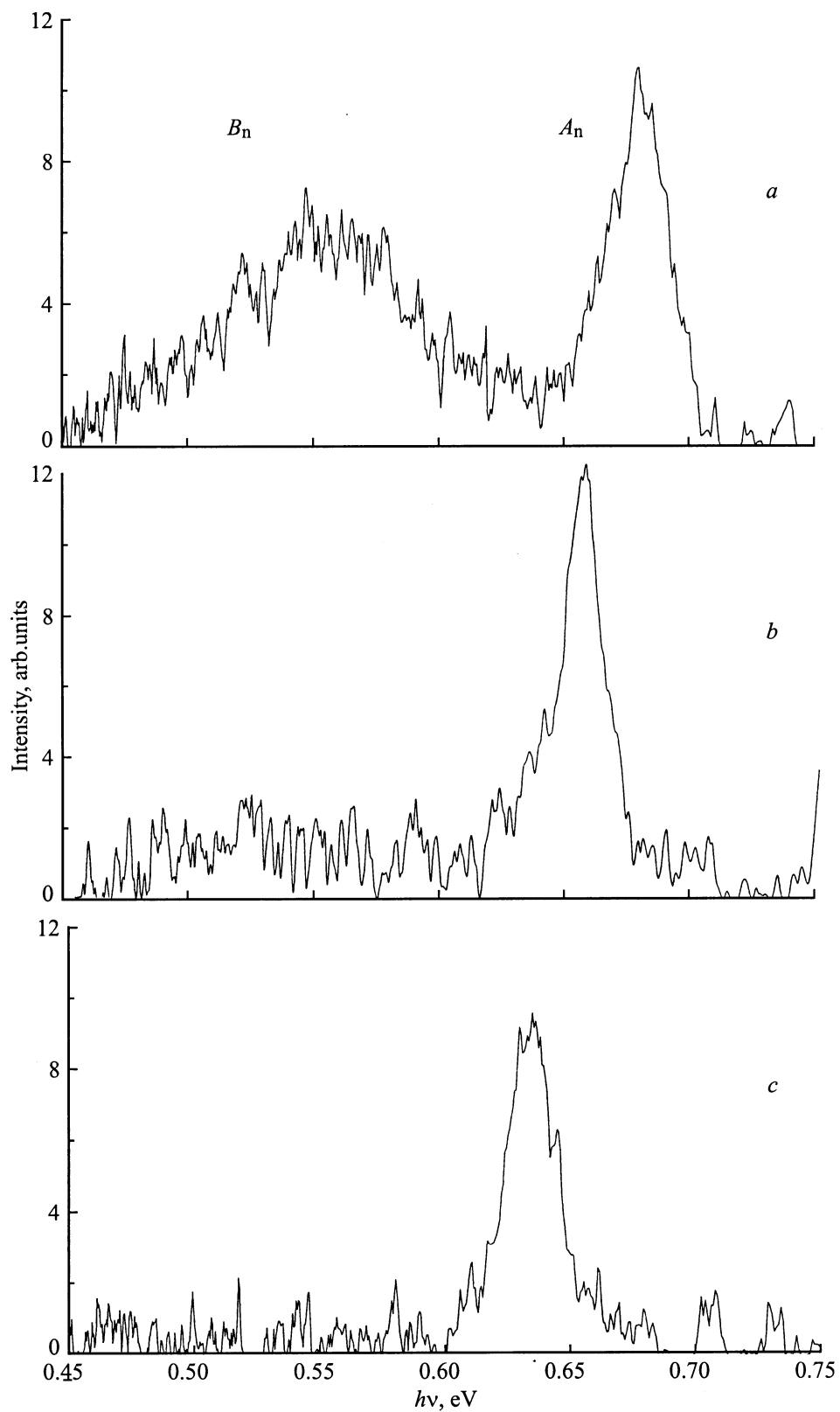


Рис. 2. Фотолуминесценция эпитаксиальных слоев $n\text{-Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ при $T = 82\text{ K}$ с различным содержанием индия в твердом растворе: *a* — $x = 0.09$, *b* — $x = 0.13$, *c* — $x = 0.17$.

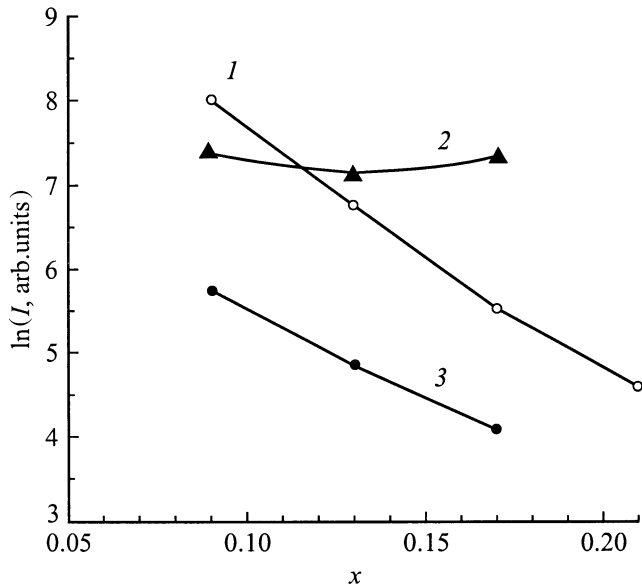


Рис. 3. Зависимость интенсивности фотолюминесценции I от содержания In в твердом растворе $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$: 1 — полоса A_p , 2 — полоса A_n , 3 — полоса B_n .

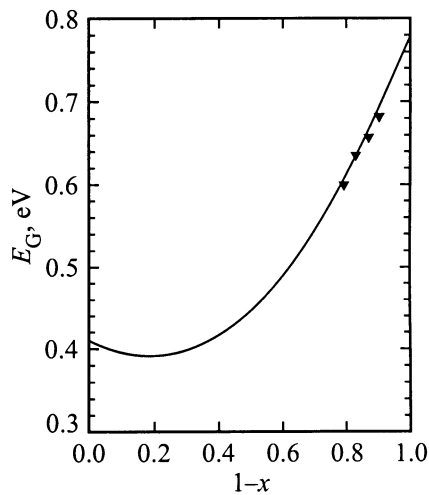


Рис. 4. Зависимость ширины запрещенной зоны E_G четверного твердого раствора $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ от содержания Ga : точки — экспериментальные данные, сплошная кривая — расчет [11].

$x > 0.16$ полоса B_n исчезала. Следует особо подчеркнуть, что спектральное положение полосы B_n относительно полосы A_n для всех составов твердого раствора $GaInAsSb$ оставалось постоянным: $h\nu_m(A_n) - h\nu_m(B_n) \approx 122$ мэВ.

Отметим также одинаковый характер зависимостей интенсивности пика ФЛ I в максимуме полосы излучения от состава твердого раствора для полос A_p и B_n (рис. 3). Для данных полос наблюдается почти экспоненциальная зависимость интенсивности излучения от содержания индия в эпитаксиальном слое. Мы полагаем, что наблюдаемые полосы ФЛ A_p и B_n отвечают излучательным перехо-

дам, имеющим подобные механизмы рекомбинации, т. е. с участием рекомбинационных центров, обусловленных природой формирования твердого раствора.

В таблице приведены экспериментальные данные по ФЛ для исследуемых образцов. Как видно из таблицы, энергии фотонов, соответствующих максимумам полос излучения A_p и A_n для эпитаксиальных слоев p - и n -типа проводимости одного и того же состава твердого раствора $GaInAsSb$, почти совпадают. Измерения проводились для невырожденных твердых растворов при температуре $T = 80$ К, когда все мелкие уровни в запрещенной зоне, как донорные, так и акцепторные, ионизованы. При этом условия наблюдаемые полосы A_p и A_n можно приписать межзонным излучательным рекомбинационным переходам (зона проводимости)–(валентная зона) в объеме эпитаксиального слоя $GaInAsSb$. Следовательно, мы можем оценить ширину запрещенной зоны твердого раствора $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ при $T = 80$ К для каждого состава с точностью до теплового размытия краев зон ($kT = 7$ мэВ). Значение ширины запрещенной зоны для твердого раствора $Ga_{0.84}In_{0.16}As_{0.22}Sb_{0.78}$, полученное из данных по фотолюминесценции, $E_G = 635$ мэВ хорошо согласуется с величиной 633 мэВ, полученной ранее из измерений спектров электролюминесценции одиночных гетероструктур II типа p - $Ga_{0.84}In_{0.16}As_{0.22}Sb_{0.78}/p$ - $InAs$ при $T = 77$ К [11].

На рис. 4 представлены экспериментальные точки и теоретическая кривая зависимости ширины запрещенной зоны от содержания галлия в твердом растворе. Теоретическая кривая была рассчитана по формуле

$$E_G = E_G(InAs) \cdot xy + E_G(GaSb) \cdot (1-x)(1-y) + E_G(InSb) \cdot x(1-y) + E_G(GaAs) \cdot (1-x)y - C_{InAsSb} \cdot xy(1-y) - C_{GaAsSb} \cdot (1-x)y(1-y) - C_{InGaAs} \cdot x(1-x)y - C_{InGaSb} \cdot x(1-x)(1-y),$$

где C_{InAsSb} , C_{GaAsSb} , C_{InGaAs} , C_{InGaSb} — параметры прогиба концентрационной зависимости ширины запрещенной зоны тройных соединений [11,12]. Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с расчетной кривой ширины запрещенной зоны и показывают, что для четверных твердых растворов $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$, изопериодных с подложкой $InAs$, в интервале составов, соответствующих $0.08 < x < 0.22$, ширина запрещенной зоны эпитаксиального слоя уменьшается с увеличением содержания индия в твердой фазе.

Параметры спектров ФЛ

Содержание In	$h\nu_m(A_p)$, мэВ	$h\nu_m(A_n)$, мэВ	$h\nu_m(B_n)$, мэВ	$h\nu_m(A_n) - h\nu_m(B_n)$, мэВ
0.09	680	678	556	122
0.13	567	565	533	122
0.16	635	637	–	–
0.21	584	–	–	–

Наблюдаемое различие в поведении зависимости интенсивности полос излучения A_p и A_n от состава твердого раствора (см. рис. 3) можно объяснить различием в механизмах рекомбинации. В случае нелегированных слоев с дырочным типом проводимости излучательная рекомбинация идет через акцепторные рекомбинационные центры, обусловленные природными структурными дефектами [13], а в случае твердых растворов n -типа проводимости можно предположить, что электроны из зоны проводимости рекомбинируют с дырками валентной зоны через мелкие донорные уровни Те с энергией активации $E_D = 3$ мэВ [14]. Слабая зависимость интенсивности ФЛ от состава твердого раствора для легированных слоев n -GaInAsSb объясняется незначительным изменением концентрации носителей в эпитаксиальном слое: концентрация электронов изменялась от $n = 8.0 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ для $x = 0.09$ до $n = 6.0 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ для $x = 0.16$, что существенно не повлияло на величину интенсивности ФЛ.

В случае слоев p -GaInAsSb падение интенсивности ФЛ почти на порядок с увеличением содержания In в твердом растворе от $x = 0.09$ до $x = 0.21$, вероятно, вызвано уменьшением концентрации акцепторов, связанных с природными дефектами. Ранее в работах [15,16] было показано, что нелегированные твердые растворы GaInAsSb, обогащенные антимонидом галлия, обладают p -типом проводимости благодаря структурным природным дефектам типа V_{Ga} или $V_{Ga}Ga_{Sb}$, которые создают в запрещенной зоне двухзарядные акцепторные уровни. Кроме того, в таких твердых растворах $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ увеличение содержания In в эпитаксиальном слое приводит к уменьшению концентрации центров типа V_{Ga} , т.е. вызывает так называемое залечивание структурных дефектов. В этом случае концентрация акцепторных рекомбинационных центров уменьшается почти на порядок при изменении содержания In в твердом растворе от $x = 0.08$ до $x = 0.17$ [17]. Таким образом, следует ожидать соответствующего уменьшения интенсивности ФЛ, что и наблюдается в эксперименте.

Данное предположение также подтверждается характером поведения длинноволновой полосы B_n в зависимости от состава твердого раствора в спектрах ФЛ для слоев n -GaInAsSb, легированных Те. В процессе компенсации полупроводника p -типа проводимости с многозарядными акцепторными центрами донорной примесью происходит заполнение мелких акцепторных уровней электронами с донорных уровней, что приводит к возможности рекомбинационных переходов на более глубокие акцепторные состояния [18]. Поэтому полоса B_n может быть приписана излучательному рекомбинационному переходу электронов из зоны проводимости на глубокий акцептор с энергией активации $E_{DA} = 122$ мэВ. Подобные глубокие акцепторы могут быть приписаны примесным комплексам $V_{Ga}Te$ [19]. Аналогично случаю нелегированных слоев p - $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ уменьшение концентрации структурных дефектов V_{Ga} , соответственно и $V_{Ga}Te$, с увеличением содержания индия в твердом

растворе приводит к падению интенсивности фотолюминесценции. Полоса излучения B_n практически отсутствует в спектрах ФЛ для слоев p -GaInAsSb с большим содержанием индия ($x > 0.15$).

Таким образом, впервые исследована фотолюминесценция твердых растворов $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ в интервале составов, соответствующих $0.08 < x < 0.22$, изопериодных с подложкой InAs, при $T = 80$ К. Экспериментально оценена ширина запрещенной зоны E_G и построена зависимость E_G от состава для изопериодного с InAs разреза фазовой диаграммы четверной системы твердых растворов Ga–In–As–Sb. Показано, что для нелегированных слоев p -GaInAsSb интенсивность межзонной излучательной рекомбинации зависит от состава четверного твердого раствора и определяется концентрацией природных структурных дефектов. Для легированных донорной примесью Те слоев n -GaInAsSb в спектрах ФЛ наряду с межзонной рекомбинационной полосой наблюдалась полоса излучения, связанная с излучательными рекомбинационными переходами на глубокий акцепторный уровень, образованный природным комплексом $V_{Ga}Te$ с энергией активации $E_{DA} = 122$ мэВ.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект № 99-02-18330.

Список литературы

- [1] К.Д. Моисеев, М.П. Михайлова, О.Г. Ершов, Ю.П. Яковлев. ФТП, **30** (3), 399 (1996).
- [2] T.S. Hasenberg, R.H. Miles, A.R. Kost, L. West. IEEE J. Quant. Electron., **33** (8), 1403 (1997).
- [3] М.П. Михайлова, В.Е. Zhurtanov, К.Д. Моисеев, А.Н. Именков, О.Г. Ершов, Ю.П. Яковлев. MRS Symp. Proc., **484**, 101 (1997).
- [4] A.I. Nadezhdinski, A.M. Prokhorov. SPIE Proc., **1724**, 2 (1992).
- [5] М.П. Михайлова, А.Н. Titkov. Semicond. Sci. Technol., **9** (4), 1279 (1994).
- [6] А. Андаспаева, А.Н. Баранов, А. Гусейнов, А.Н. Именков, А.М. Литвак, Г.М. Филаретова, Ю.П. Яковлев. Письма ЖТФ, **14**, 377 (1988).
- [7] М.П. Михайлова, К.Д. Моисеев, О.Г. Ершов, Ю.П. Яковлев. Письма ЖТФ, **23** (4), 55 (1997).
- [8] E. Hulcius, J. Oswald, J. Pangrac, T. Simecek, N.S. Bresler, V.N. Cheban, O.B. Gusev, A.N. Titkov. J. Appl. Phys., **75** (8), 4189 (1994).
- [9] Т.И. Воронина, Т.С. Лагунова, М.П. Михайлова, К.Д. Моисеев, А.Е. Розов, Ю.П. Яковлев. ФТП, **34** (3), 194 (2000).
- [10] М.П. Михайлова, К.Д. Моисеев, Г.Г. Zegrya, Ю.П. Яковлев. Sol. St. Elecrton., **40** (8), 673 (1996).
- [11] H. Mani, A. Joullie, A.M. Joullie, B. Girault, C. Alibert. J. Appl. Phys., **61** (5), 2101 (1987).
- [12] A.K. Srivastava, J.L. Zyskind, R.M. Lum, B.V. Dutt, J.K. Klingert. Appl. Phys. Lett., **49**, 41 (1986).
- [13] D. Effer, P.J. Etter. J. Phys. Chem. Sol., **25**, 451 (1964).
- [14] А.Н. Баранов, Т.И. Воронина, Н.С. Зимогорова, Л.М. Канская, Ю.П. Яковлев. ФТП, **19** (9), 1676 (1985).

- [15] K.F. Longenbach, W.I. Wang. Appl. Phys. Lett., **59**, 1117 (1991).
- [16] M. Ichimura, K. Higuchi, Y. Hattori, T. Wada, N. Kitamura, J. Appl. Phys., **68** (12), 6153 (1990).
- [17] А.Н. Баранов, А.Н. Дахно, Б.Е. Джурганов, Т.С. Лагунова, М.А. Сиповская, Ю.П. Яковлев. ФТП, **24** (1), 98 (1990).
- [18] А.И. Лебедев, И.А. Стрельникова. ФТП, **2**, 389 (1978).
- [19] А.С. Кюгерян, И.К. Лазарева, В.М. Стучебников, А.Э. Юнович. ФТП, **6** (2), 242 (1972).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoluminescence of $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ solid solutions ($0.08 < x < 0.22$) lattice-matched to InAs

K.D. Moiseev, A.A. Toropov, Ya.V. Terent'ev,
M.P. Mikhailova, Yu.P. Yakovlev

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

Abstract Photoluminescence for $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ epitaxial layers lattice-matched to InAs substrate in composition range $0.08 < x < 0.22$ has been studied for the first time at the temperature $T = 80$ K. The band gap energy of quaternary solid solutions was experimentally estimated. The intensity of band-to-band radiative recombination for undoped wide-gap p -GaInAsSb layers depends on the quaternary solid solution composition and is determined by the concentration of as-grown structure defects. Photoluminescence spectra for n -GaInAsSb Te-doped epilayers contain an additional emission band associated with the recombination transition through the deep acceptor level with the activation energy $E_{DA} = 122$ meV ascribed to $V_{Ga}Te$ structure complex.