

06;12

## Светодиоды на основе твердых растворов InAsSbP предельного состава для спектрального диапазона 2.6–2.8 $\mu\text{m}$

© В.В. Романов, Э.В. Иванов, А.Н. Именков, Н.М. Колчанова,  
К.Д. Моисеев, Н.Д. Стоянов, Ю.П. Яковлев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 7 марта 2001 г.

Методом жидкофазной эпитаксии получены эпитаксиальные слои на основе твердых растворов  $\text{InAs}_{1-y-x}\text{Sb}_y\text{P}_x$  с высоким содержанием фосфора. Слои с содержанием фосфора 0.32 были выращены при температуре эпитаксии 575°C на изопериодной подложке InAs (100). Показано, что при выращивании слоев InAsSbP, содержащих большое количество фосфора в жидкой фазе, наблюдается насыщение коэффициента вхождения фосфора в твердое состояние. На основе твердых растворов InAsSbP созданы светодиодные структуры, излучающие в интервале 2.6–2.8  $\mu\text{m}$ , мощность которых достаточна для обнаружения природных и промышленных газов, находящихся в атмосфере.

В последнее время полупроводниковые диодные структуры, излучающие в средней инфракрасной (ИК) области спектра, находят применение для спектроскопии газовых молекул, находящихся в атмосфере, так как в спектральном диапазоне 2 ÷ 5  $\mu\text{m}$  лежат полосы поглощения ряда природных и промышленных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{H}$ ,  $\text{N}_3\text{H}$  и др.), загрязняющих атмосферу. Спектральный диапазон 2.6–2.8  $\mu\text{m}$  вызывает большой интерес для экологического мониторинга окружающей среды из-за нахождения в нем полос поглощения углекислого газа и сероводорода. Анализ содержания сероводорода в атмосфере играет большую роль, так как он является главной причиной выпадения кислотных дождей. В связи с этим в настоящее время проводятся поисковые и исследовательские работы по разработке светодиодов (СД) на основе многокомпонентных соединений  $\text{A}^3\text{B}^5$ , которые могли бы работать при комнатной температуре в спектральном диапазоне 2.6–2.8  $\mu\text{m}$ .

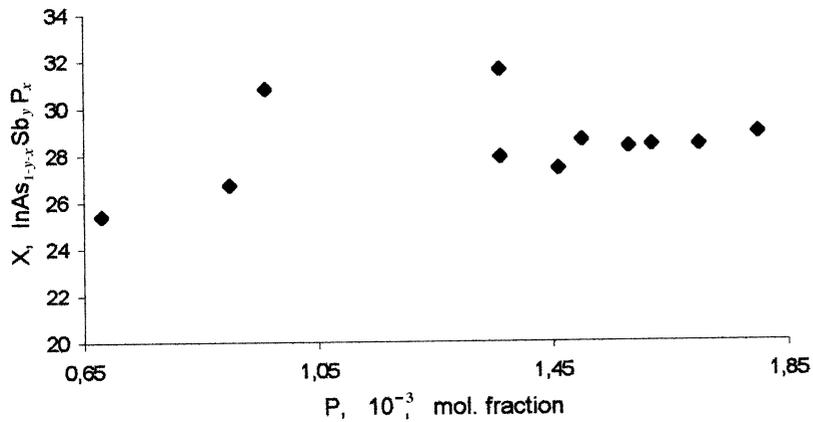
Ранее [1,2] на основе твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}_{1-y}\text{As}_y$  методом жидкофазной эпитаксии были получены светодиодные структуры,

излучающие в диапазоне длин волн 1.7–2.4  $\mu\text{m}$ . Более длинноволновые источники излучения на основе этих твердых растворов методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) не могут быть созданы принципиально из-за существования области несмешиваемости, лежащей в интервале значений  $0.29 \leq x \leq 0.74$ . На основе твердых растворов  $\text{InAs}_{1-y-x}\text{Sb}_y\text{P}_x$  методом ЖФЭ ранее были созданы светодиоды для спектрального диапазона 2.8–4.5  $\mu\text{m}$ . Так, в работе [3] на основе  $\text{InAs}_{1-y-x}\text{Sb}_y\text{P}_x$  были получены СД с содержанием фосфора в эмиттерных слоях 0.30, которые излучали на длине волны около 2.8  $\mu\text{m}$ . Для создания светодиодов, которые могли бы работать на длинах волн меньше 2.8  $\mu\text{m}$ , необходимо иметь качественные эмиттерные слои с большим содержанием фосфора для хорошего электрического ограничения, создание которых представляет большие технологические трудности. Настоящая работа служит продолжением предыдущей работы [3]. Целью работы является отработка методики получения твердых растворов  $\text{InAs}_{1-y-x}\text{Sb}_y\text{P}_x$  с высоким содержанием фосфора методом ЖФЭ и создания на их основе излучающих светодиодов.

Влияние содержания фосфора в жидкой фазе на содержание фосфора в твердой фазе

$X_{\text{P}}^{-l} \times 10^{-3}$	$X_{\text{As}}^l \times 10^{-2}$	$X_{\text{Sb}}^l$	$\bar{X}$	$\bar{Y}$	$h, \mu\text{m}$	$\Delta\alpha/\alpha \times 10^{-3}$
0.68	1.12	0.375	0.254	0.136	1.2	1.59
0.90	1.05	0.405	0.267	0.152	2	3.0
0.96	0.96	0.435	0.308	0.147	1.6	1.07
1.36	1.0	0.473	0.316	0.149	1	0.447
1.36	1.06	0.475	0.279	0.165	1.6	4.17
1.46	1.12	0.4874	0.274	0.159	1.8	5.2
1.5	1.12	0.497	0.286	0.153	1.4	3.63
1.58	1.12	0.51	0.283	0.154	1	2.7
1.62	1.12	0.51	0.284	0.149	1	2.4
1.7	1.12	0.51	0.284	0.148	0.5	2.0
1.8	1.12	0.52	0.289	0.144	0.5	1.7

Примечание.  $X_{\text{P}}^l, X_{\text{As}}^l, X_{\text{Sb}}^l$  — мольные доли раствора-расплава (мольные доли в жидкой фазе) фосфора, арсенида и сурьмы (mol. fraction);  $\bar{X}, \bar{Y}$  — средние значения содержания фосфора и сурьмы эпитаксиального слоя  $\text{InAs}_{1-y-x}\text{Sb}_y\text{P}_x$  (твердая фаза);  $h$  — толщина эпитаксиального слоя  $\mu\text{m}$ ;  $\Delta\alpha/\alpha$  — рассогласование слой-подложка.



**Рис. 1.** Зависимость концентрации фосфора в твердой фазе ( $X, \text{InAs}_{1-y-x}\text{Sb}_y\text{P}_x$ ) от его содержания в жидкой фазе (mol. fraction).

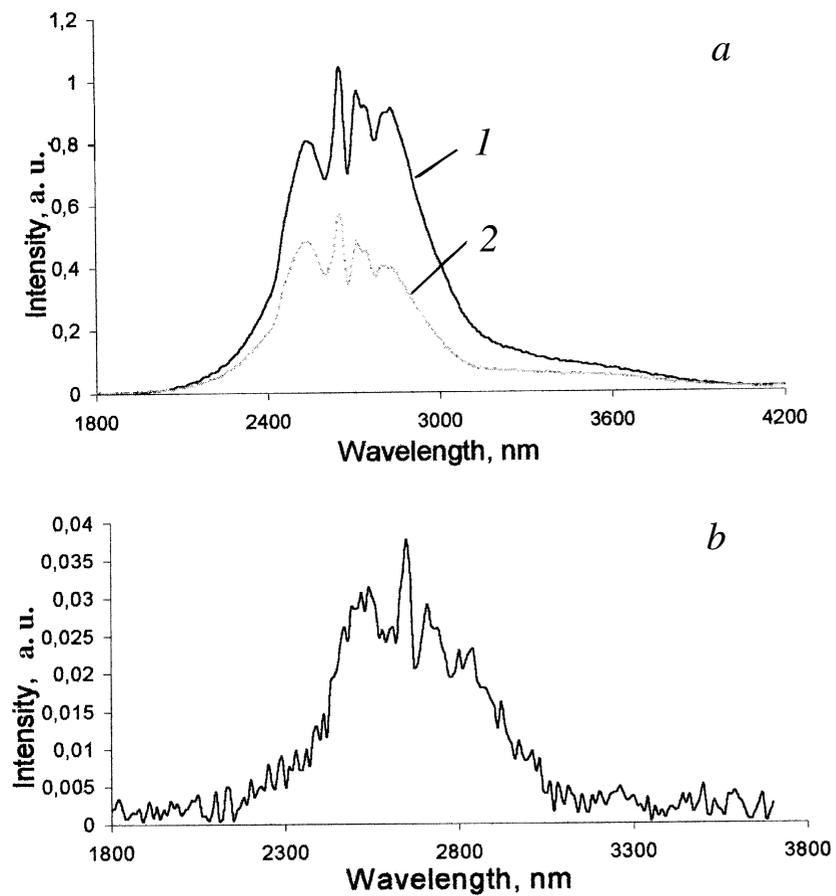
Твердые растворы  $\text{InAs}_{1-y-x}\text{Sb}_y\text{P}_x$  были выращены методом ЖФЭ при температуре контакта  $T = 575^\circ\text{C}$  на подложках  $p\text{-InAs}$  (100), легированных Zn или Mn до концентраций равновесных носителей заряда  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Качество слоев и количество фосфора в твердом растворе  $\text{InAs}_{1-y-x}\text{Sb}_y\text{P}_x$  контролировалось с помощью метода рентгеновской дифрактометрии и с помощью количественного рентгеноспектрального микроанализатора. Данные для контроля качества слоев приведены в таблице. На основе экспериментальных данных, представленных в таблице, построена зависимость концентрации фосфора в твердой фазе от его содержания в жидкой фазе (рис. 1). Из рисунка и таблицы видно, что при содержании фосфора в жидкой фазе более 0.136 mol. fraction наблюдается уменьшение содержания его в твердой фазе. Данное уменьшение содержания фосфора в твердой фазе происходит из-за необходимости увеличения содержания арсенида в жидкой фазе для поддержания пересыщенного состояния раствора-расплава при дальнейшем увеличении содержания фосфора в жидкой фазе. В результате этого происходит увеличение содержания арсенида в твердой фазе и, как следствие, уменьшение фосфора в твердой фазе. В интервале концентраций фосфора в жидкой фазе от 0.146 до 0.18 его содержание

в твердой фазе практически не изменяется. Как следует из работы [4], ограничением на вхождение фосфора в твердую фазу в данном случае является условие молекулярного ограничения ( $X_P^I + X_{As}^I + X_{Sb}^I > 0.5$ ). Эксперимент показал, что при введении фосфора в жидкую фазу больших значений 0.146 mol. fraction содержание фосфора в твердой фазе практически не изменяется. Высокое содержание фосфора в жидкой фазе, как показали наши исследования, не ухудшает качества выращиваемых слоев, однако не дает возможности получить слои с большей шириной запрещенной зоны  $E_g$ , т.е. продвинуться в более коротковолновую область.

На основе полученных твердых растворов  $InAs_{1-y-x}Sb_yP_x$  были изготовлены двухслойные и трехслойные гетероструктуры. Двухслойная гетероструктура выращена на подложке InAs, легированной Zn. Наиболее широкозонный слой  $p$ -типа с концентрацией фосфора 0.32 легировался Zn до концентрации дырок  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Узкозонный слой  $InAs_{1-y-x}Sb_yP_x$  с концентрацией фосфора 0.28 не легировался и имел концентрацию электронов  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Трехслойные гетероструктуры были выращены как на подложке InAs, легированной марганцем (InAs:Mn), так и на подложке InAs, легированной цинком (InAs:Zn). Концентрации фосфора в широкозонных и в узкозонных слоях были такими же, как и в двухслойной структуре. Широкозонные слои  $p$ -типа легировались Zn до концентрации свободных дырок  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Широкозонные слои  $n$ -типа наращивались на узкозонный слой при легировании Sn до концентрации свободных электронов  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Узкозонный слой легировался расплавом In:Zn до концентрации дырок  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Толщина широкозонных слоев составляла 1.2–1.6  $\mu\text{m}$ , а узкозонных 3.2  $\mu\text{m}$ .

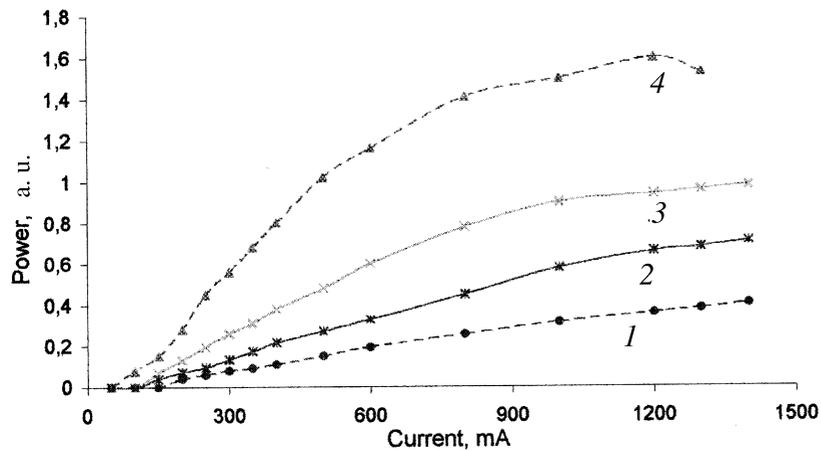
Из эпитаксиальных структур методом фотолитографии изготавливались меза-диоды с диаметром мезы 300  $\mu\text{m}$ . Контакты к  $n$ -слою изготавливались из сплава Au:Te, к  $p$ -слою — из сплава Au:Zn.

На структурах были исследованы вольт-амперные, спектральные и ватт-амперные зависимости при 300 К в зависимости от длительности импульса и величины инжекционного тока. На рис. 2, *a* и *b* приведены спектральные характеристики трех типов СД, снятые в квазинепрерывном режиме (частота следования импульса 500 Hz, скважность 2) при токе 100 mA. На рис. 2, *a* кривые 1 и 2 показывают спектры электролюминесценции для случая двухслойных (кривая 2) и трехслойных (кривая 1) структур, выращенных на InAs:Zn. Рис. 2, *b* относится



**Рис. 2.** Спектры электролюминесценции трехслойной (1) и двухслойной (2) структур, выращенных на InAs:Zn (a) и трехслойной структуры, выращенной на InAs:Mn (b).

к трехслойным светодиодным структурам, выращенным на подложке InAs:Mn. На всех структурах, приведенных на рис. 2, видны три полосы поглощения на длинах волн 2.6, 2.68 и 2.78  $\mu\text{m}$ . Энергетическое



**Рис. 3.** Зависимости мощности излучения от амплитуды тока при различных длительностях импульса  $\mu\text{s}$ : 1 — 50 (скважность 40); 2 — 100 (скважность 20); 3 — 200 (скважность 10); 4 — 500 (скважность 4).

расстояние между полосами и неизменность полос при токах, когда имеет место разогрев активной области, свидетельствуют о том, что эти полосы представляют собой полосы поглощения газовых молекул, находящихся в лабораторной атмосфере. На рис. 3 приведены ватт-амперные зависимости для различных режимов инжекции неравновесных носителей заряда трехслойной гетероструктуры, выращенной на подложке InAs:Zn. При всех режимах питания светодиодов линейность ватт-амперных характеристик сохранялась до 400 мА, т. е. нагрев структуры становится существенным при токах более 500 мА. В импульсном режиме ( $100 \mu\text{s}$  при 800 мА) пиковая мощность излучения составляла  $\sim 100 \text{ mW}$ .

Как видно из рис. 2, все кривые, независимо от состава легирующей примеси подложки, имеют полосу излучения, ширина которой на полувысоте составляет 70–80 meV. К сожалению, полосы поглощения атмосферы газов не дают возможности проанализировать форму полосы излучения с точки зрения определения значения ширины запрещенной зоны и сравнить ее с теоретически полученным по формулам рабо-

ты [5]. Несколько завышенное значение полуширины полосы излучения заставляет предположить, что излучение соответствует суммарному излучению, обусловленному межзонными переходами в узкозонном слое и в эмиттерном слое  $p$ -InAsSbP. В структурах, выращенных на подложке  $p$ -типа, легированной Zn по сравнению со структурами, выращенными на подложке  $n$ -InAs [3], отсутствует переизлучение в подложке. Анализ ватт-амперных зависимостей показывает, что квадратичная Оже-рекомбинация в исследуемых слоях ниже, чем в тех, что излучались в работе [3]. Утечки в подложке в исследованных структурах сказываются меньше, что, возможно, связано с более высоким содержанием фосфора в ограничительных слоях.

Как и следовало ожидать, для двухслойных структур интенсивность излучения меньше, чем для трехслойных из-за меньшего электрического ограничения. При легировании подложки марганцем мы рассчитывали получить меньшую концентрацию примесных атомов в слое InAsSbP из-за меньшего коэффициента диффузии марганца и тем самым повысить эффективность СД. Однако эффективность в них оказалась самой низкой из всех типов структур, что, по-видимому, связано с тем, что Mn является в  $A^3B^5$  многозарядной глубокой примесью, которая в выращенных твердых слоях усиливает безызлучательный канал рекомбинации.

Как отмечалось, на рис. 2 видны три полосы поглощения. Согласно спектрам поглощения молекул газа в диапазоне длин волн 2.5–3.1  $\mu\text{m}$  [6], наблюдаемые полосы можно связать с присутствием в атмосфере углекислого газа (2.68, 2.78  $\mu\text{m}$ ) и паров воды (2.6, 2.68  $\mu\text{m}$ ).

Таким образом, при выращивании слоев InAsSbP, содержащих большое количество фосфора в жидкой фазе, наблюдается насыщение коэффициента вхождения фосфора в твердое состояние. Введение фосфора более 0.146 mol. fraction в жидкой фазе не приводит к увеличению ширины запрещенной зоны твердого раствора InAsSbP. На основе твердых растворов InAsSbP созданы светодиодные структуры, излучающие в интервале 2.6–2.8  $\mu\text{m}$ . Полученные структуры могут быть использованы для обнаружения углекислого газа и паров воды по линиям поглощения этих газов, находящихся в исследуемом спектральном диапазоне.

Данная работа частично поддержана грантами РФФИ N 99–02 18109 и N 00–02 17047, а также программой Миннауки "Лазерная оптика".

## Список литературы

- [1] Андаспаева А.А., Баранов А.Н., Гребенищикова Е.А., Гуссейнов А.А., Именков А.Н., Рогачев А.А., Филоретова Г.М., Яковлев Ю.П. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 8. С. 1373.
- [2] Именков А.Н., Капранчик О.П., Литвак А.М., Попов А.А., Чарыков Н.А., Яковлев Ю.П. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 24. С. 19.
- [3] Данилова Т.Н., Именков А.Н., Моисеев К.Д., Тимченко И.Н., Яковлев Ю.П. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 10. С. 20.
- [4] Баранов А.Н., Джуртанов Б.Е., Литвак А.М., Чарыков Н.А., Чернявский А.Г., Шерстнев В.В., Яковлев Ю.П. // ЖНХ. 1990. Т. 35. В. 12. С. 3008.
- [5] Gertner E.R., Cheung D.T., Andrews A.M., Longo J.T. // J. Electron. Mat. 1977. V. 6. N 2. P. 163.
- [6] Хадсон Р. Инфракрасные системы. М.: 1972. 535 с.