

ПРИРОДА СПОНТАННОЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ГЕТЕРОСВЕТОДИОДАХ НА ОСНОВЕ GaInAsSb ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА 1.8—2.4 мкм

Андаспаева А. А., Баранов А. Н., Гусейнов А. А.,
Именков А. Н., Колчанова Н. М., Яковлев Ю. П.

Изучены спектры электролюминесценции, внешний квантовый выход излучения и время жизни неравновесных носителей заряда высокоэффективных светодиодов ($\eta=1-6\%$) на основе твердых растворов GaInAsSb для спектрального диапазона 1.8—2.4 мкм в интервале температур 77—300 К.

Показано, что в коротковолновых диодах ($\lambda < 2$ мкм) при температурах, близких к 77 К, квантовый выход излучения в основном определяется межзонной и примесной излучательной рекомбинацией на уровне природных акцепторов, в то время как при $T > 200$ К — конкуренцией излучательной межзонной и безызлучательной ШСС оже-рекомбинации.

В длинноволновых диодах ($\lambda \geq 2$ мкм) квантовый выход излучения во всем интервале температур определяется конкуренцией излучательной и безызлучательной ШСС оже-рекомбинации на квантовых состояниях гетерограницы II типа n -GaSb— n -GaInAsSb.

1. Интерес к светодиодам, излучающим в спектральном диапазоне 1.8—2.4 мкм, связан с возможностью их практического использования в волоконно-оптических линиях связи и для задач влагометрии и газового анализа.

Среди соединений A^{III}B^V наибольший интерес для создания источников света в этом диапазоне представляют твердые растворы GaInAsSb, изопериодные к подложке GaSb. Эти твердые растворы были успешно использованы для создания как лазеров [1-3], так лавинных и $p-i-n$ -фотодиодов, работающих при комнатной температуре [4, 5]. В работах [6-8] нами сообщалось о создании и исследовании высокоэффективных светодиодов

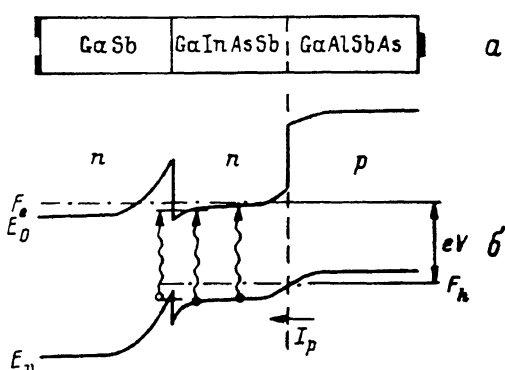


Рис. 1. Светодиодная структура на основе GaInAsSb.

a — расположение слоев, б — энергетическая диаграмма при прямом напряжении.

с внешним квантовым выходом излучения $\eta=1-6\%$ для широкого спектрального диапазона 1.8—2.4 мкм. Одной из принципиальных особенностей гетеросветодиодов на основе GaInAsSb является то, что в таких структурах реализуется гетеропереход II типа, который может оказать существенное влияние на процесс излучательной рекомбинации.

Данная работа является продолжением начатых нами исследований спонтанной электролюминесценции гетеросветодиодов на основе GaInAsSb и посвящена изучению механизмов рекомбинации неравновесных носителей в таких светодиодах.

2. Светодиоды имели полупроводниковую структуру (рис. 1), состоящую из изопериодного узкозонного слоя n -GaInAsSb, расположенного между подлож-

кой n -GaSb [100], легированной теллуrom до концентрации носителей заряда $(3\div 5)\cdot 10^{17}$ см $^{-3}$, и широкозонным эмиттером p -GaAlSbAs, легированным германием до концентрации носителей $\sim 5\cdot 10^{18}$ см $^{-3}$. Состав твердого раствора Ga $_{1-x}$ In $_x$ As $_y$ Sb $_{1-y}$ в узкозонном активном слое различных структур варьировался в интервале значений x от 0.02 до 0.24 и y от 0.018 до 0.22, а толщина слоя

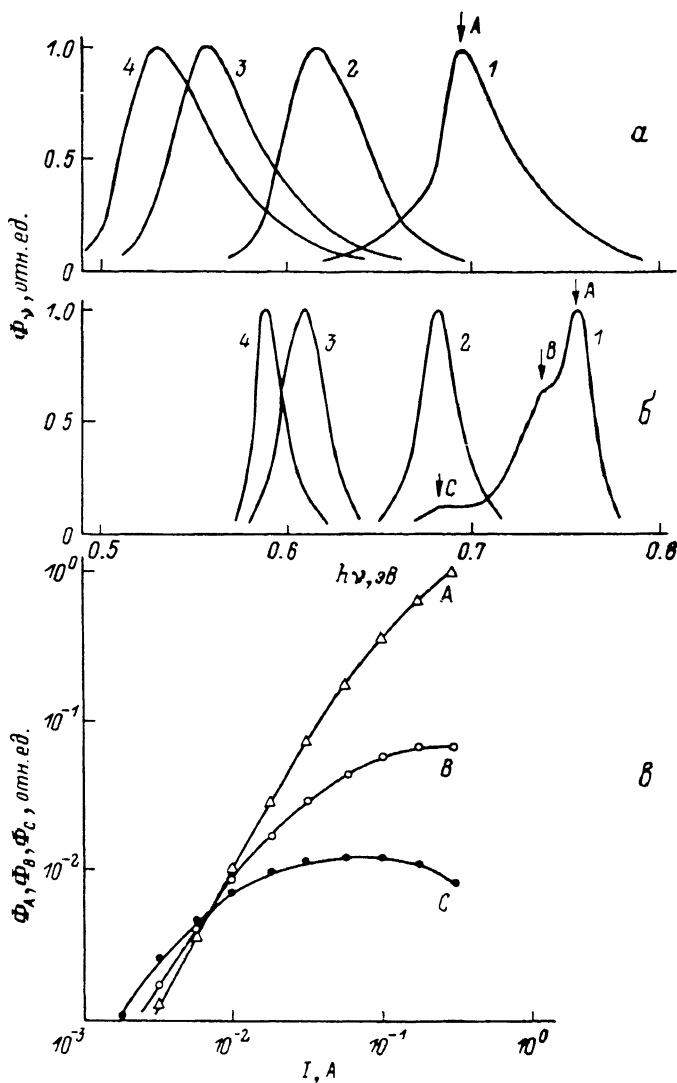


Рис. 2. Спектры излучения GaInAsSb-светодиодов при 295 (а) и 77 К (б) и зависимость интенсивности полос А, В и С светодиода на длину волны 1.8 мкм от тока при 77 К (в).

Номера кривых соответствуют номерам светодиодов в таблице.

составляла 2—3 мкм. Величина рассогласования параметра решетки подложки и слоя не превышала значения $(1\div 2)\cdot 10^{-3}$. Слой был легирован теллуrom до концентрации электронов от $5\cdot 10^{16}$ до $3\cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. Из таких структур изготавливались мезасветодиоды (диаметром 280 мкм) с сеточным омическим контактом к подложке n -GaSb (Au+3 % Te) и точечным (диаметром 40 мкм) омическим контактом к p -GaAlAsSb (Au+5 % Ge). Площадь p - n -переход составляла $6\cdot 10^{-4}$ см 2 .

Исследовались спектры и внешний квантовый выход излучения, а также время жизни неравновесных носителей заряда в зависимости от тока и температуры. Время жизни неравновесных носителей заряда принималось равным постоянной времени спада излучения при выключении тока, как и в работах [7, 8]. Измерения проводились в интервале температур 77÷300 К при токах 0.3÷

300 мА. Образцы репелились на хладопроводе. Приемником излучения служил фотодиод изготовленный нами на основе GaInAsSb [4].

3. Изменение состава твердого раствора в узкозонном слое $0.02 \leq x \leq 0.24$ позволило получить светодиоды в спектральном диапазоне 1.8—2.4 мкм при комнатной температуре.

По электролюминесцентным свойствам все диоды условно можно разбить на две группы: коротковолновые с длиной волны излучения $\lambda < 2$ и длинноволновые — с $\lambda \geq 2$ мкм. Спектры излучения всех светодиодов при комнатной температуре (рис. 2, а) представляют собой полосу полушириной 0.04÷0.06 эВ с энергией максимума $h\nu_{\max}$, близкой к ширине запрещенной зоны E_g узкозонного слоя. Спектральное распределение излучения для диодов на длины волн 1.8, 2.0, 2.2 и 2.4 мкм для $T=295$ К приведены на рис. 2, а, а параметры — в таблице.

№ светодиода	295 К					77 К	
	$n, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	$d, \text{ мкм}$	$\eta, \%$	$E_g, \text{ эВ}$	$h\nu_{\max}, \text{ эВ}$	$E_g, \text{ эВ}$	$h\nu_{\max}, \text{ эВ}$
1	0.96	2	1.7	0.68	0.692	0.755	0.756
2	1.4	3	4	0.62	0.617	0.694	0.682
3	2	1.3	1.85	0.56	0.557	0.634	0.610
4	0.33	2.4	1.25	0.53	0.528	0.604	0.688

При изменении температуры от 300 до 77 К спектры излучения длинноволновых ($\lambda \geq 2$ мкм) светодиодов качественно не изменяются: они остаются однополосными, однако энергия максимума $h\nu_{\max}$ меньше E_g на 10÷30 мэВ и зависит от тока. Спектры коротковолновых светодиодов ($\lambda < 2$ мкм) при изменении температуры от 300 до 77 К преобразуются в многополосные и содержат несколько полос А, В, С (рис. 2, б). Энергия максимума полос В и С меньше E_g соответственно на 20 и 80 мэВ, а интенсивность полос существенно зависит от величины протекающего тока. При малых токах превалирует излучение более длинноволновых полос С и В (рис. 2, в). При увеличении тока интенсивность излучения в этих полосах достигает насыщения (полоса В) или даже несколько уменьшается после насыщения (полоса С), в то время как зависимость интенсивности излучения от тока в коротковолновой полосе плавно изменяется, превращаясь из сверхлинейной в линейную (полоса А). С ростом температуры в коротковолновых светодиодах увеличивается доля полосы А и при комнатной температуре она становится преобладающей.

Температурные зависимости энергий максимума полос излучения в коротковолновых и длинноволновых светодиодах принципиально различны. В коротковолновых диодах ($\lambda \approx 1.8$ мкм) $dh\nu_{\max}/dT = (dE_g/dT) + 1/2 k$ для полосы А и $dh\nu_{\max}/dT \approx dE_g/dT$ для полос В и С в пределах точности измерений, а для более длинноволновых — температурная зависимость $h\nu_{\max}$ заметно слабее температурной зависимости ширины запрещенной зоны E_g .

Внешний квантовый выход излучения светодиодов имел максимальное значение (до 6 %) в светодиодах на длины волн 2.0—2.2 мкм и уменьшался до $\eta = 1$ % как для более коротковолнового ($\lambda = 1.8$ мкм), так и для более длинноволнового излучения ($\lambda = 2.4$ мкм). С ростом температуры внешний квантовый выход излучения при фиксированном токе (30 мА) уменьшается во всех структурах (рис. 3, а). В интервале температур 77÷150 К η слабо зависит от температуры, а при более высоких — сильно.

Температурные зависимости времен жизни неравновесных носителей заряда τ различны в коротковолновых и длинноволновых светодиодах (рис. 3, б). В длинноволновых диодах время жизни с ростом температуры до 200 К увеличивается, а затем после достижения максимума слегка уменьшается. В коротковолновых диодах наблюдается рост τ во всем температурном интервале. Следует обратить внимание на то, что время жизни при фиксированной температуре тем больше, чем больше E_g узкозонного слоя.

4. Проанализируем экспериментальные результаты.

Все светодиоды имеют свойства, характерные для полупроводниковых люминесцентных приборов: энергия максимума полос излучения близка к ширине запрещенной зоны, полуширина полос больше kT , внешний квантовый выход излучения уменьшается с повышением температуры, излучательное быстродействие зависит от температуры.

Рассмотрим сначала коротковолновые светодиоды.

В спектрах излучения коротковолновых диодов преобладает при комнатной температуре полоса A , энергия максимума которой больше E_g : $dh\nu_{\max}/dT = dE_g/dT + 1/2 k$, а время жизни неравновесных носителей заряда τ увеличивается с ростом температуры. Энергетическое положение и форма полосы A ха-

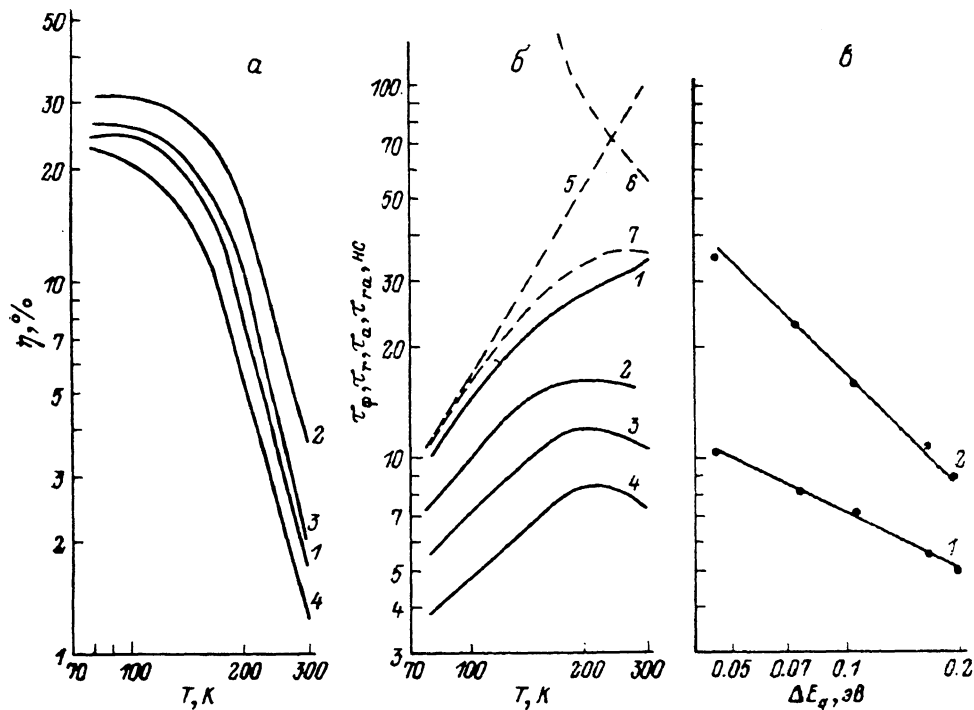


Рис. 3. Температурная зависимость внешнего квантового выхода излучения светодиодов, представленных в таблице (а), экспериментальная (сплошные кривые) и расчетные (штриховые) зависимости времени жизни носителей заряда (б), зависимости времени жизни носителей заряда от разности ширины запрещенной зоны GaSb и узкозонного слоя GaInAsSb при 77 (1) и 295 К (2) при концентрации электронов в узкозонном слое $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (в).

актерны для межзонной излучательной рекомбинации, которая, по-видимому, преобладает в этих светодиодах.

Вычислим излучательное τ_r и безызлучательное τ_a времена жизни неосновных носителей заряда при межзонной рекомбинации и сопоставим их с экспериментально наблюдаемым τ .

Для вычисления τ_r была выбрана формула, полученная Гельмонтом и Зегря [9], с учетом непараболичности энергетических зон при спин-орбитальном расщеплении валентной зоны

$$\tau_r = \left[\left(\frac{2\pi}{m_e kT} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\epsilon_\infty} E_g^2}{c^3} \frac{e^2 \hbar}{m_c} \frac{E_g + \Delta}{3E_g + 2\Delta} \frac{\mu_h^{3/2} + \mu_l^{3/2}}{m_h^{3/2} + m_c^{3/2}} \right]^{-1} n^{-1}, \quad (1)$$

где

$$\frac{1}{\mu_l} = \frac{1}{m_l} + \frac{1}{m_c}, \quad \frac{1}{\mu_h} = \frac{1}{m_h} + \frac{1}{m_c},$$

m_c, m_l, m_h — эффективные массы электрона, легкой и тяжелой дырок соответственно, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, c — скорость

света, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, E_g — ширина запрещенной зоны, e — заряд электрона, Δ — величина спин-орбитального расщепления валентной зоны, n — концентрация электронов, \hbar — постоянная Планка.

Отметим, что формула (1) дает τ_r на 3—15 % меньше, чем формула Мотта—Эллиса [10], не учитывающая отклонения энергетических зон от параболическости.

Температурная зависимость τ_r , рассчитанного по формуле (1) для коротковолнового светодиода I , показана на рис. 3, б (кривая 5). При температуре 77 К это значение τ_r больше экспериментального только на ~20 %.

С ростом температуры рассчитанное τ_r увеличивается как $T^{3/2}$, а экспериментальное существенно слабее, что свидетельствует о включении других каналов рекомбинации с повышением температуры.

Рассчитаем теперь безызлучательное время жизни неосновных носителей заряда. Известно, что в узкозонных материалах доминирует межзонная безызлучательная оже-рекомбинация. В полупроводниках n -типа наиболее вероятным является оже-процесс, при котором неосновная дырка рекомбинирует с электроном, передавая выделившуюся энергию другому электрону зоны проводимости (СНСС-процесс).

Для вычисления безызлучательного времени жизни дырки в этом процессе τ_a была выбрана формула Битти и Ландсберга [11—13] для оже-процесса СНСС

$$\tau_a = \left[\frac{8\sqrt{2} \pi^{3/2} \epsilon^4 \hbar^3 |F_1 \cdot F_2|^2 \exp\left(-\frac{\mu}{1+\mu} \frac{E_g}{kT}\right)}{x^2 m_c^{1/2} m_h^{3/2} (kTE_g)^{3/2} (1+\mu)^{1/2} (1+2\mu)} \right]^{-1} n^{-2}, \quad (2)$$

где $\mu = m_c/m_h$, x — диэлектрическая проницаемость.

Квадрат произведения интегралов перекрытия $|F_1 \cdot F_2|^2$ вычислялся по формуле

$$|F_1 \cdot F_2|^2 = \left(1 + \frac{m_h}{m_c}\right) \frac{\mu(1-\mu)}{1+3\mu+2\mu^2}. \quad (3)$$

Теория Битти и Ландсберга была предпочтена более строгой теории Гельмонта [9], потому что вычисление величины $|F_1 \cdot F_2|^2$ в ней производится в рамках одномерной модели Кронига—Пенни, а не трехмерной, как в [9]. Одномерная модель, по-видимому, удовлетворительно соответствует условиям в изучаемом кристалле, сильно компенсированном, с большими электрическими полями, вдоль которых импульс электрона может не сохраняться. Более строгая теория [9] дает величину $|F_1 \cdot F_2|^2$, в E_g/kT меньшую, и τ_a , на порядок большую, чем в теории Битти и Ландсберга [12].

Температурная зависимость рассчитанного по формуле (2) τ_a для коротковолнового светодиода I показана на рис. 3, б (кривая 6).

При температуре 300 К рассчитанное τ_a больше экспериментального в ~1.5 раза и меньше рассчитанного излучательного τ_r в ~2 раза. С уменьшением температуры τ_a сильно увеличивается. Результирующее время $\tau_{ra} = \tau_a \tau_r / (\tau_a + \tau_r)$ больше экспериментального τ (рис. 2, б, кривая 7) только на 10—25 %, и поэтому можно считать, что для коротковолновых светодиодов при низких температурах преобладает излучательная рекомбинация, а при $T > 200$ К наравне с излучательной существенную роль начинает играть безызлучательная оже-рекомбинация типа СНСС.

Рассчитанный внутренний квантовый выход $\eta_{ra} = \tau_r / \tau_a$ составляет 98 % при 77 К и уменьшается с ростом температуры (до 35 % при 300 К). Экспериментальный внешний квантовый выход излучения отличается от расчетного, составляет 30—40 % при 77 К и сильно уменьшается с ростом температуры (до 1—2 % при 300 К) (рис. 3, а). Вероятно, экспериментальная величина η значительно меньше расчетной главным образом из-за поглощения излучения в кристалле. Если экспериментальная длина поглощения излучаемого света при комнатной температуре соизмерима с размерами кристалла ($L \approx 500$ мкм), то при 77 К она в 3 раза превышает его размеры.

Следует отметить также еще некоторые возможные каналы безызлучательной рекомбинации. Вблизи 300 К некоторое влияние на внешний квантовый выход излучения может оказать безызлучательная рекомбинация через L -долину зоны проводимости из-за малого энергетического зазора ($\Delta E \sim 100$ мэВ) между Γ - и L -долинами при $x=0.02$. Кроме того, интерфейсная рекомбинация на n - n -гетерогранице может давать некоторый вклад в рекомбинацию, так как экспериментальное τ на 10—25 % меньше рассчитанного τ_{ra} в интервале температур 77—300 К.

Перейдем теперь к обсуждению примесного излучения коротковолновых светодиодов. Примесное излучение имеет черты, характерные для рекомбинации через двухзарядный акцептор по аналогии с GaSb. Для его коротковолновой полосы B разность $E_g - h\nu_{\max}$ близка к энергии ионизации простого акцептора, а для полосы C — в ~ 4 раза больше, полоса B насыщается с увеличением тока, а зависимость интенсивности полосы C от тока дает максимум.

Таким образом, в коротковолновых светодиодах ($\lambda < 2$ мкм) при температурах, близких к 77 К, рекомбинация неравновесных носителей в основном является излучательной и происходит за счет как межзонных переходов, так и примесной рекомбинации на уровне природных акцепторов, в то время как при $T > 200$ К наравне с межзонной излучательной существенную роль начинает играть безызлучательная оже-рекомбинация типа СНСС.

Перейдем теперь к анализу свойств длинноволновых светодиодов.

Согласно выражению (1), излучательное время жизни при межзонной объемной рекомбинации должно увеличиваться на 40 % при уменьшении E_g от 0.7 до 0.5 эВ независимо от температуры, а безызлучательное время жизни, согласно выражению (2), при 300 К должно уменьшиться в 2 раза. Однако экспериментальное время жизни τ не увеличивается, а уменьшается во всем температурном интервале в 2.5—5 раз при уменьшении E_g от 0.68 до 0.53 эВ. Это позволяет заключить, что межзонная объемная рекомбинация несущественна.

Наличие одной широкой полосы излучения в длинноволновых светодиодах с $h\nu_{\max} < E_g$, увеличение $h\nu_{\max}$ с ростом тока и значительно более слабая зависимость $h\nu_{\max}$ от температуры по сравнению с температурной зависимостью E_g [6—8] характерны для интерфейсной люминесценции. Эта люминесценция, по-видимому, реализуется на гетерогранице n -GaSb— n -GaInAsSb, так как напряжение на p - n -переходе в исследованном интервале токов меньше контактной разности потенциалов, квантовые состояния не образуются, а квантовая яма для электронов на n - n -гетерогранице существует при любых напряжениях (рис. 1, б).

Поскольку из общих соображений следует, что время жизни неосновных носителей заряда при интерфейсной рекомбинации должно зависеть от величины интерфейсного заряда, был построен график зависимости экспериментального времени τ от разности ширины запрещенных зон GaSb и узкозонного слоя GaInAsSb ΔE_g (рис. 3, в). Величина ΔE_g линейно связана с величиной разрыва края зоны проводимости ΔE_c на n - n -границе, а объемный заряд на этой границе $N \sim \sqrt{\Delta E_c}$. Поэтому излучательное время жизни должно быть обратно пропорционально $\sqrt{\Delta E_g}$, что и наблюдается для экспериментального τ при 77 К (рис. 3, в, кривая 1). В то же время при комнатной температуре $\tau \sim (\Delta E_g)^{-1}$, что характерно для безызлучательного СНСС оже-процесса (рис. 3, в, кривая 2).

Преобладание излучательной рекомбинации при низких температурах подтверждается тем, что внешний квантовый выход излучения длинноволновых диодов η при 77 К составляет 20—35 %, что с учетом поглощения излучения в кристалле соответствует преобладанию излучательной рекомбинации. При комнатной температуре η на порядок меньше, чем при 77 К, и соответственно время жизни τ контролируется безызлучательным процессом. Поскольку при комнатной температуре $\tau \sim N^{-2}$, можно предположить, что не только люминесценция, но и безызлучательный СНСС оже-процесс осуществляются через квантовые состояния, лежащие в запрещенной зоне и пространственно расположенные вблизи n - n -границы.

Эта модель рекомбинации в длинноволновых светодиодах объясняет еще и практическое отсутствие примесного излучения, так как вблизи $n-n$ -границы имеется электрическое поле, в котором примесные уровни должны исчезать из-за эффекта Френкеля.

Итак, в длинноволновых диодах ($\lambda \geq 2$ мкм) внешний квантовый выход излучения определяется конкуренцией излучательной и безызлучательной СНСС оже-рекомбинации на интерфейсных состояниях $n-n$ -гетерограницы II типа.

Авторы благодарят Г. Г. Зегря, С. Ястребова за полезные обсуждения, А. А. Рогачева за поддержку в работе.

Список литературы

- [1] Бочкарев Э. А., Долгинов Л. М., Драник А. Н., Дружинина Л. В., Елисеев П. Г., Сverdlov B. H., Скрипкин В. А. // Квант. электрон. 1986. Т. 13. В. 10. С. 2119—2120.
- [2] Datt V. V., Temkin H., Kolb E. D., Sunder W. A. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 45. N 2. P. 111—113.
- [3] Баранов А. Н., Джуртанов Б. Е., Именков А. Н., Рогачев А. А., Шервяков Ю. М., Яковлев Ю. П. // Письма ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 11. С. 664—667.
- [4] Андреев М. А., Афрайлов М. П., Баранов А. Н., Давильченко В. Г., Мирсагатов М. А., Михайлова М. П., Яковлев Ю. П. // Письма ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 21. С. 1311—1315.
- [5] Андреев И. А., Афрайлов М. А., Баранов А. Н., Мирсагатов М. А., Михайлова М. П., Яковлев Ю. П. // Письма ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 11. С. 986—991.
- [6] Андаспаева А. А., Баранов А. Н., Гусейнов А. А., Именков А. Н., Литвак А. М., Филаретова Г. М., Яковлев Ю. П. // Письма ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 9. С. 845—849.
- [7] Андаспаева А. А., Баранов А. Н., Гребенщикова Е. А., Гусейнов А. А., Именков А. Н., Рогачев А. А., Филаретова Г. М., Яковлев Ю. П. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 8. С. 1373—1377.
- [8] Андаспаева А. А., Баранов А. Н., Гусейнов А., Именков А. Н., Колчанова Н. М., Сидоренкова Е. А., Яковлев Ю. П. // Письма ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 18. С. 71—75.
- [9] Гельмонт Б. Л., Зегря Г. Г. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 8. С. 1381—1386.
- [10] Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая электроника. М., 1976. 432 с.
- [11] Landsberg P. T., Beattie A. R. // J. Phys. Chem. Sol. 1959. V. 8. N 1. P. 73—75.
- [12] Beattie A. R., Landsberg P. T. // Proc. Roy. Soc. (London). 1959. V. 249. N 1256. P. 16—25.
- [13] Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. М., 1964. 392 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 20.03.1990
Принята к печати 19.04.1990