

Оптоэлектронные пары светодиод-фотодиод на основе гетероструктуры InAs/InAsSb/InAsSbP для детектирования углекислого газа

© Т.В. Безъязычная*, М.В. Богданович*, В.В. Кабанов*, Д.М. Кабанов*, Е.В. Лебедев*[†],
В.В. Парашук*, А.Г. Рябцев*, Г.И. Рябцев*, П.В. Шпак*, М.А. Щемелев*,
И.А. Андреев⁺, Е.В. Куницына⁺, В.В. Шерстнев⁺, Ю.П. Яковлев⁺

* Институт физики НАН Беларуси,
220072 Минск, Беларусь

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

(Получена 18 декабря 2014 г. Принята к печати 13 января 2015 г.)

Проведены экспериментальные исследования спектральных характеристик светодиодов на основе гетероструктуры InAs/InAsSb/InAsSbP, излучающих в диапазоне длин волн от 3.5–4.5 мкм. Показано, что температурный сдвиг максимума длины волны излучения светодиода в интервале температур 80–313 К составляет 1.8 нм/К. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны активного слоя InAs_{0.88}Sb_{0.12} описывается формулой Варши с характерными параметрами: $E_{g0} = 0.326$ эВ, $\alpha = 2.917 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, $\beta = 168.83$ К. Результаты проведенных измерений концентраций углекислого газа с использованием исследуемых светодиодов показали возможность достоверного детектирования CO₂ в диапазоне концентраций 300–100 000 ppm.

1. Введение

Проблема детектирования углекислого и угарного газов — одна из актуальных задач экологии и медицины. Один из современных методов решения поставленной проблемы — применение оптических методов детектирования, поскольку углекислый и угарный газы имеют основные линии поглощения колебательно-вращательного спектра с центрами 4.27 мкм и 4.67 мкм, соответственно [1].

Основными полупроводниковыми материалами, пригодными для создания светодиодов и фотодиодов для детектирования CO₂ и CO, являются гетероструктуры InAs/InAsSb/InAsSbP, чувствительные в диапазоне длин волн от 3.0 до 5.0 мкм. На основе этих гетероструктур были созданы светодиоды для работы в данном спектральном диапазоне [2,3], а также фотодиоды с широкой полосой спектральной чувствительности 1.5–4.8 мкм [4]. Несмотря на то, что проблема детектирования углекислого газа с помощью оптоэлектронных пар рассматривалась ранее (см., например, [5]), исследование характеристик свето- и фотодиодов для целей применения в компактных приборах определения концентраций CO₂ остается актуальной задачей.

Цель настоящей работы — исследование спектральных характеристик оптоэлектронных пар светодиод-фотодиод для детектирования углекислого газа в широком интервале температур окружающей среды.

2. Методика эксперимента

Светодиоды были изготовлены на основе гетероструктуры, выращенной на подложке *n*-InAs ориентации

(100), легированной оловом до концентрации носителей $5 \cdot 10^{18}$ см⁻³. В подложке с такой высокой концентрацией носителей происходит сдвиг фундаментального края поглощения в коротковолновую область спектра (сдвиг Мооса–Бурштейна) и она становится прозрачной для излучения с длиной волны $\lambda \geq 2.5$ мкм. На подложке методом жидкофазной эпитаксии выращивался буферный слой *n*-InAs_{0.94}Sb_{0.06} толщиной 3.3 мкм, обеспечивающий уменьшение деформации активной области. Затем последовательно были выращены: широкозонный эмиттерный слой *n*-InAs_{0.50}Sb_{0.20}P_{0.30} толщиной 6.2 мкм, легированный оловом до концентрации электронов $\sim 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³, нелегированный ($n \approx 5 \cdot 10^{15}$ см⁻³) активный слой *n*-InAs_{0.88}Sb_{0.12} толщиной 2.5 мкм и широкозонный эмиттерный слой *p*-InAs_{0.50}Sb_{0.20}P_{0.30} толщиной 1.4 мкм, легированный цинком до концентрации дырок $2 \cdot 10^{18}$ см⁻³. После выращивания гетероструктуры подложка сошлифовывалась до толщины 200 мкм и подвергалась полировке. Из гетероструктуры методами контактной фотолитографии и жидкостного химического травления были изготовлены светодиодные чипы. Омические контакты формировались методом термического вакуумного напыления слоев Cr/Au-Te/Au к *n*-InAs подложке и Cr/Au-Ge/Au к *p*-слою.

Энергетическая диаграмма слоев гетероструктуры при комнатной температуре в зависимости от координаты *h* слоя в гетероструктуре приведена на рис. 1.

Светодиодные чипы имели форму квадрата со стороной 400 мкм, на поверхности которого формировался лицевой омический контакт в форме кольца с внешним диаметром 350 мкм и шириной 15 мкм. Светодиодные чипы монтировались подложечной стороной на корпус ТО-18 для проведения исследований электрических и фотоэлектрических характеристик созданных светодиодов.

[†] E-mail: y.lebiadok@ifanbel.bas-net.by

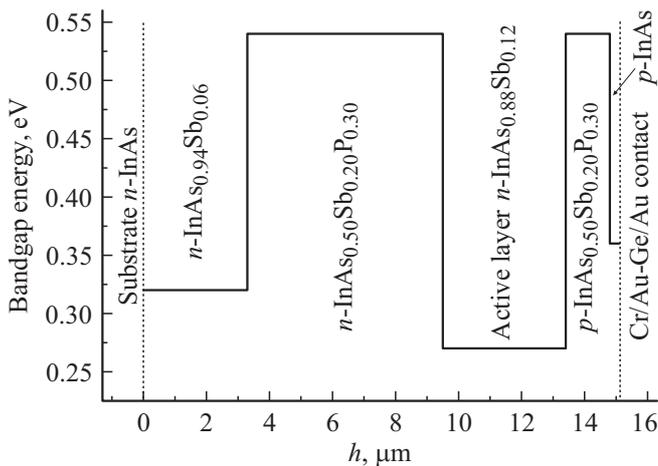


Рис. 1. Энергетическая диаграмма слоев гетероструктуры при комнатной температуре.

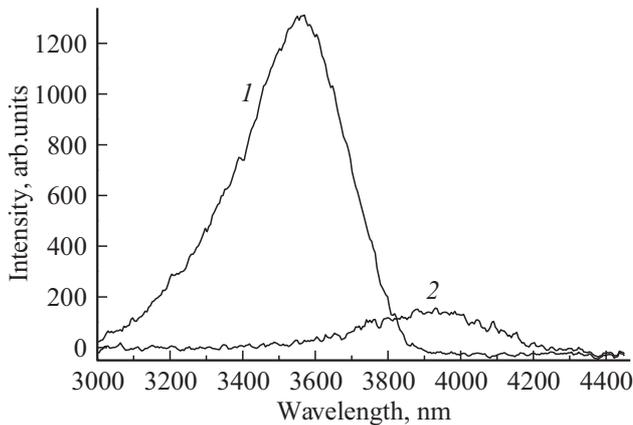


Рис. 2. Спектры излучения светодиода при температуре 80 К (1) и комнатной температуре (2). Ток инжекции 1.8 А, длительность импульса 20 нс.

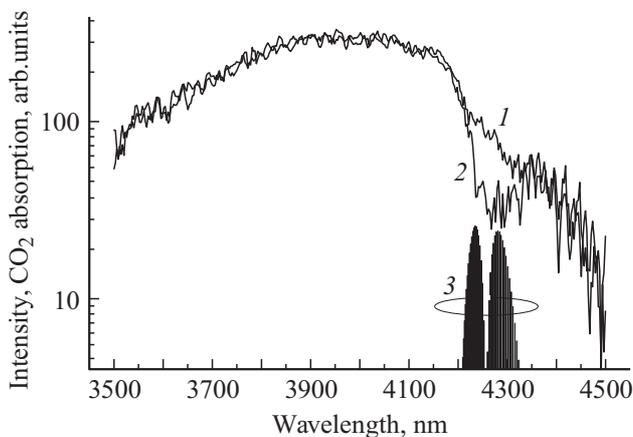


Рис. 3. Спектры излучения светодиода в атмосфере азота (1) и воздуха (2), спектр поглощения углекислого газа (3) по данным HITRAN [2]. Ток инжекции 2 А, длительность импульса 20 нс.

Мощность исследованных светодиодов при токе 150 мА составляла 10 мкВт при температуре окружающей среды 293 К.

Регистрация спектров излучения светодиодов выполнялась с помощью сканирующего монохроматора Solar ТП MS2004i, обеспечивавшего в наших экспериментах спектральное разрешение не хуже 10 нм. Светодиоды возбуждались импульсами тока с амплитудой 0.5–2 А, длительностью 10–20 мкс и частотой следования импульсов 16 кГц.

Спектры излучения исследуемых светодиодов при температурах 80 и 278 К представлены на рис. 2. Экспериментально определенный температурный сдвиг максимума длины волны излучения светодиода в интервале температур 80–313 К составляет 1.8 нм/К.

В спектрах излучения светодиодов, измеренных в воздушной среде, наблюдается характерный провал в спектральной области 4200–4300 нм (см. кривую 2 на рис. 3), обусловленный поглощением излучения углекислым газом (спектр 3 на рис. 3). Длина оптического пути от светодиода до фотодиода в спектрометре составляла 0.50 м. При измерениях спектров в атмосфере чистого азота (спектрометр продувался азотом без возможности попадания в него воздуха) поглощение в спектральной области вблизи 4300 нм не наблюдается, что подтверждает селективность поглощения излучения углекислым газом. Следует также отметить, что по данным HITRAN [2] в области 4100–4400 нм не наблюдается интенсивных линий поглощения иных распространенных в атмосфере газов.

3. Обсуждение результатов

Полученные спектры излучения светодиодов описываются в рамках модели межзонных переходов без выполнения правил отбора по волновому вектору [6], см. рис. 4. Спектральная мощность излучательной рекомбинации в данной модели имеет вид [6–8]

$$W_{SE}(E) = \frac{2r_0 e^2 E^2 |M|^2 m_c^{3/2} m_h^{3/2}}{\pi^5 \epsilon_0 m_e^2 c^3 \hbar^8} \times \int_{E_g}^E \sqrt{(E_c - E_g)(E - E_c)} f_e(E_c) f_h(E_c - E) dE_c, \quad (1)$$

где r_0 — показатель преломления $\text{InAs}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$, e — заряд электрона, $|M|^2$ — квадрат матричного элемента оптических межзонных переходов, усредненный по пространству и поляризации; $m_c = 0.021m_e$ и $m_h = 0.42m_e$ — эффективные массы электрона и дырки в активном слое $n\text{-InAs}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ соответственно; m_e — масса электрона, ϵ_0 — электрическая постоянная, c — скорость света в вакууме; E_g — ширина запрещенной зоны активного слоя, E_c — энергия состояния в зоне

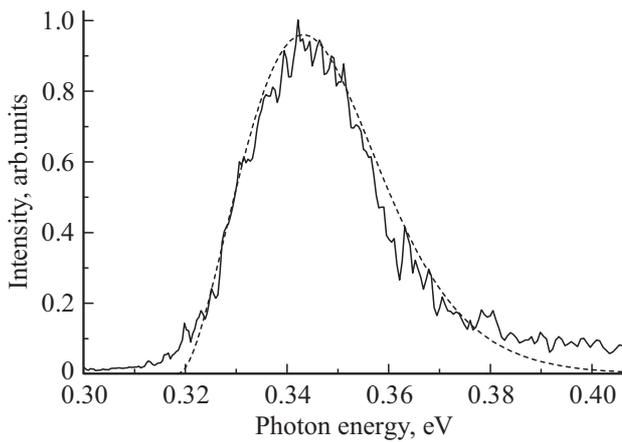


Рис. 4. Расчетный (пунктирная линия) и экспериментальный (сплошная линия) спектры излучения светодиода при температуре 80 К, токе инжекции 1.8 А и длительности 8 мкс

проводимости (за начало отсчета энергии принят потолок валентной зоны E_{v0} , при этом энергия дна зоны проводимости $E_{c0} = E_g$);

$$f_e(E) = 1 / (1 + \exp [(E - F_e) / k_B T])$$

и

$$f_h(E) = 1 / (1 + \exp [(F_h - E) / k_B T])$$

— функции Ферми–Дирака для электронов и дырок с энергией E соответственно; F_e и F_h — положения квазиуровней Ферми в зоне проводимости и валентной зоне соответственно; k_B — постоянная Больцмана. Значения величин F_e и F_h определялись из решения уравнения электронейтральности в приближении равенства концентраций электронов и дырок с учетом соотношения $\Delta F = F_e - F_h$, где ΔF — разность квазиуровней Ферми.

Как следует из рис. 4, экспериментальные спектры люминесценции исследованных светодиодов представляют собой спонтанное излучение без признаков его усиления.

На основе экспериментальных спектров излучения светодиодов при различных температурах по длинноволновому краю излучения получена температурная зависимость ширины запрещенной зоны активного слоя InAs_{0.88}Sb_{0.12}, которая достаточно точно описывается формулой Варшни:

$$E_g(T) = E_{g0} - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (2)$$

со следующими параметрами: $E_{g0} = 0.326$ эВ, $\alpha = 2.917 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, $\beta = 168.83$ К.

Учитывая относительно малую мощность светодиодов в диапазоне 4100–4400 нм, для достижения наилучшего соотношения сигнал–шум в детекторе углекислого газа следует использовать фильтры с полосой пропускания не шире чем 4100–4400 нм.

К детекторам углекислого газа, как правило, предъявляются требования стабильной работы в интервале температур 10–40° С. Спектры излучения исследованных светодиодов с фильтрами на спектральный диапазон 4100–4400 нм при температурах окружающей среды 15 и 40° С представлены на рис. 5. Несмотря на некоторое различие в спектрах (см. рис. 5), относительное изменение в интегральной величине сигнала в пределах полосы пропускания фильтра равно 0.7%, поскольку снижение мощности с ростом температуры компенсируется сдвигом максимума излучения светодиода в длинноволновую область. Это позволяет использовать светодиоды для детектирования углекислого газа с достаточно высокой точностью без применения систем термостабилизации.

Для измерения концентрации углекислого газа нами использовалась оптопара, состоящая из светодиода LED43 и фотодиода PD48, изготовленных в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Фотодиоды PD48 на основе гетероструктур InAs/InAs_{0.94}Sb_{0.06}/InAs_{0.88}Sb_{0.12}/InAsSbP/InAs

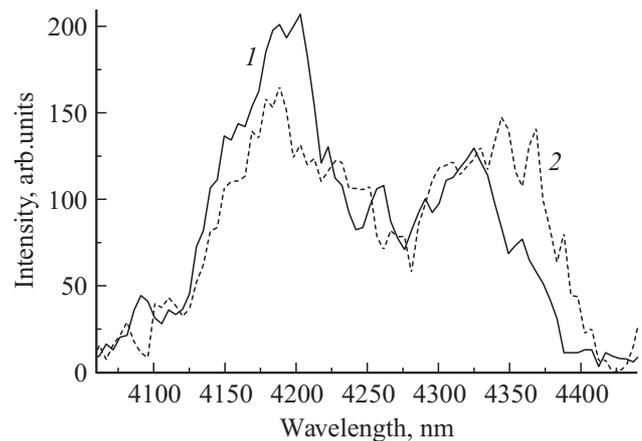


Рис. 5. Спектры излучения светодиода с фильтром на диапазон 4100–4400 нм при температурах 15 (1) и 40° С (2). Ток инжекции 1.8 А, длительность импульса 20 мкс

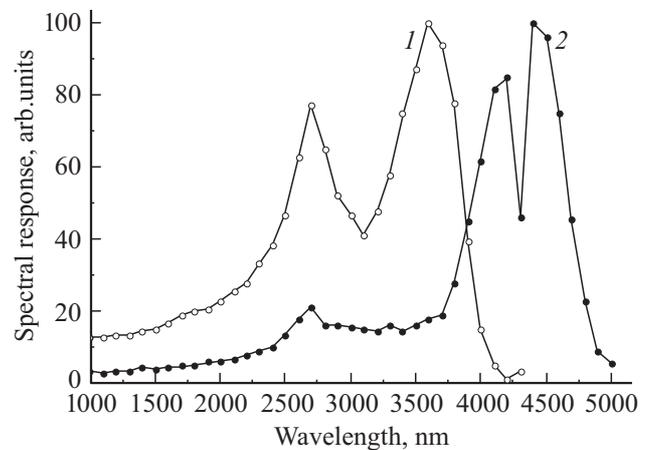


Рис. 6. Спектр фотоклика InAs/InAs_{0.94}Sb_{0.06}/InAsSbP/InAs_{0.88}Sb_{0.12}/InAsSbP/InAs гетерофотодиода при температуре 77 (1) и 300 К (2).

с диаметром фоточувствительной площадки 0.3 мм предназначены для работы при комнатной температуре в спектральном диапазоне 2.5–4.9 мкм. Отличительной особенностью данных фотодиодов являются высокая токовая монохроматическая чувствительность в максимуме спектра ($\lambda_{\max} = 4.0\text{--}4.6$ мкм) достигающая значений 0.6–0.8 А/Вт, значения плотности обратных темновых токов в диапазоне $(1.3\text{--}7.5) \cdot 10^{-2}$ А/см² при напряжении обратного смещения 0.2 В. Дифференциальное сопротивление в нуле смещения достигает величины 700–800 Ом. Обнаружительная способность фотодиодов в максимуме спектральной чувствительности составляет $(5\text{--}8) \cdot 10^8$ см · Гц^{1/2} · Вт⁻¹. Фотоотклик фотодиода PD48 представлен на рис. 6.

Результаты измерений концентраций углекислого газа с использованием исследуемых светодиодов и фотоприемника PD48 указывают на возможность достоверного детектирования CO₂ в диапазоне концентраций 300–100 000 ppm.

4. Заключение

Проведены экспериментальные исследования спектральных характеристик светодиодов на основе гетероструктуры InAs/InAsSb/InAsSbP, излучающих в диапазоне длин волн от 3.5–4.5 мкм, а также фотодиодов на основе гетероструктур InAs/InAsSbP/InAsSbP. Температурный сдвиг максимума длины волны излучения светодиода в интервале температур 80–313 К составляет 1.8 нм/К. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны активного слоя InAs_{0.88}Sb_{0.12} описывается формулой Варшни с характерными параметрами: $E_{g0} = 0.326$ эВ, $\alpha = 2.917 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, $\beta = 168.83$ К.

Экспериментально установлено, что относительное изменение в интегральной величине сигнала светодиода с фильтром на диапазон 4100–4400 нм при температурах 15 и 40 °С равно 0.7%, что позволяет использовать светодиоды для детектирования углекислого газа с достаточной точностью без применения термостабилизации в указанном диапазоне температур. Использование исследованных свето- и фотодиодов позволяет достоверно детектировать углекислый газ в диапазоне концентраций 300–100 000 ppm.

Работа частично поддержана государственным контрактом РФ № 11705.004.11.001 и договором № 1-Прамень/2011 от 22.11.2011 г. между Институтом физики и Национальной академией наук Беларуси.

Список литературы

- [1] L.S. Rothman et al. J. Quant. Spectr. Rad. Trans., **110**, 533 (2009).
- [2] Н.В. Зотова, С.С. Кижяев, С.С. Молчанов, Т.И. Воронина, Т.С. Лагунова, Б.В. Пушный, Ю.П. Яковлев. ФТП, **37**, 980 (2003).

- [3] А.С. Головин, А.А. Петухов, С.С. Кижяев, Ю.П. Яковлев. ПЖТФ, **37**, 15 (2011).
- [4] А.Н. Именков, Е.А. Гребенщикова, Д.А. Старостенко, В.В. Шерстнев, Г.Г. Коновалов, И.А. Андреев, Ю.П. Яковлев. ФТП, **47**, 690 (2013).
- [5] G.Yu. Sotnikova, G.A. Gavrilo, S.E. Aleksandrov, A.A. Kapralov, S.A. Karandashev, V.A. Matveev, M.A. Remennyu. IEEE Sensors Journal, **10**, 225 (2010).
- [6] В.П. Грибковский. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках (Минск, Наука и техника, 1975) с. 86.
- [7] Л.И. Буров, Е.В. Лебедок, В.К. Кононенко, А.Г. Рябцев, Г.И. Рябцев. ЖПС, **74**, 790 (2007).
- [8] В.В. Кабанов, Е.В. Лебедок, А.Г. Рябцев, Г.И. Рябцев, М.А. Щемелев, В.В. Шерстнев, А.П. Астахова, Ю.П. Яковлев. ФТП, **43**, 522 (2009).

Редактор Т.А. Полянская

LED-Photodiode Optocoupler based on InAs/InAsSb/InAsSbP Heterostructure for Carbon Dioxide Detecting

T.V. Bezyazychnaya*, M.V. Bogdanovich*, V.V. Kabanov*, D.M. Kabanau*, Y.V. Lebiadok*, V.V. Parashchuk*, A.G. Ryabtsev*, G.I. Ryabtsev*, P.V. Shpak*, M.A. Shchemelev*, I.A. Andreev⁺, E.V. Kunitsyna⁺, V.V. Sherstnev⁺, Yu.P. Yakovlev⁺

*B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 220072 Minsk, Belarus
⁺loffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Experimental investigations of spectral characteristics of LED based on the InAs/InAsSb/InAsSbP (spectral range of 3.5–4.5 μm) have been carried out. It has been shown that the thermal shift of wavelength of the LED spectrum in the range 80–313 K is of 1.8 nm/K. It has been ascertained that the thermal dependence of the InAs_{0.88}Sb_{0.12} band gap is described by Varshni formula with the following parameters: $E_{g0} = 0.326$ eV, $\alpha = 2.917 \cdot 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 168.83$ K. The LED-photodiode optocoupler is sufficient for CO₂ detection in the concentration range 300–100 000 ppm.