

# Высокоэффективные светодиоды спектрального диапазона 1.6–2.4 мкм для медицинской диагностики и экологического мониторинга

© Н.Д. Стоянов<sup>¶</sup>, Б.Е. Журтанов, А.П. Астахова, А.Н. Именков, Ю.П. Яковлев

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

(Получена 10 февраля 2003 г. Принята к печати 17 февраля 2003 г.)

Сообщается о создании высокоэффективных светодиодных структур, полностью перекрывающих спектральный диапазон 1.6–2.4 мкм на основе GaSb, и твердых растворов на его основе. Были исследованы электролюминесцентные характеристики и их зависимости от тока и температуры. Изучены механизмы излучательной и безызлучательной рекомбинации и их влияние на величину квантового выхода. Достигнуты значения квантового выхода в квазистационарном режиме при комнатной температуре в диапазоне 40–60%. Оптическая мощность в режиме коротких импульсов достигала 170 мВт.

В последнее десятилетие постоянно возрастает потребность в непрерывном экологическом мониторинге. Сенсоры утечек природного газа (метана), концентрации двуокиси углерода, окиси углерода и других загрязнителей нужны в каждом доме, каждом помещении. Несмотря на определенный прогресс в развитии химических и адсорбционных газовых сенсоров, оптические сенсоры обладают бесспорными преимуществами, такими как высокая селективность, устойчивость к агрессивной внешней среде, высокое быстродействие.

Известно, что характеристические полосы поглощения целого ряда важных химических соединений лежат в средней инфракрасной (ИК) области спектра. Среди них вода и ее пары (1.94, 2.75–2.85 мкм), метан (1.65, 2.3, 3.3 мкм), двуокись углерода (2.65, 4.27 мкм), окись углерода (2.34, 4.67 мкм), ацетон (3.4 мкм), аммоний (2.25, 2.94 мкм) и многие другие неорганические и органические вещества. Новым перспективным направлением использования оптических сенсоров является создание приборов неинвазивной (бесконтактной) медицинской диагностики. В них, как правило, используется линейка источников, излучающих на разных длинах волн в инфракрасной области. Обработка разделенных во времени сигналов от разных источников, частично поглощаемых исследуемой средой, и их сравнение с эталонными значениями дают возможность, например, контролировать содержание сахара и других веществ в крови. При этом оптическая головка просто прикладывается к коже пациента в участках обильного кровоснабжения. Такого типа приборы пока находятся только на стадии разработки.

В настоящий момент в качестве инфракрасных источников излучения в оптических сенсорах широко используются дисперсионные источники (лампы накаливания), излучающие в очень широком спектральном диапазоне по закону Планка. Специальные оптические фильтры вырезают нужную полосу. Однако компактность такого

сенсора ограничена необходимостью использования дополнительных фильтров, модуляторов, а также большой рассеиваемой тепловой мощностью.

Оптимальным способом устранения всех этих недостатков было бы создание мощных, быстродействующих светодиодов средней ИК области, излучающих в узком спектральном диапазоне. Системная работа в этом направлении была впервые начата в Лаборатории инфракрасной оптоэлектроники ФТИ им. А.Ф. Иоффе более 20 лет назад. Этой работе предшествовало создание Д.М. Наследовым с сотрудниками малоинерционного источника инфракрасного света на основе GaAs [1]. В последнее десятилетие в мире в этой области активно работает ряд научных групп [2–4]. Данная работа является продолжением исследований, проводимых в Лаборатории ИК оптоэлектроники ФТИ [5–8], и посвящена повышению эффективности светодиодов для спектрального диапазона 1.6–2.4 мкм.

## 1. Конструктивные особенности светодиодов

Для создания ряда высокоэффективных светодиодов, перекрывающих спектральный диапазон 1.6–2.4 мкм, были изготовлены и подробно исследованы светодиодные структуры для восьми дискретных длин волн: 1.65, 1.75, 1.85, 1.95, 2.05, 2.15, 2.25 и 2.35 мкм. Шаг в этой сетке — 0.1 мкм — был выбран исходя из минимальной полуширины спектра светодиодов, которая составляла 0.12 мкм, так, чтобы весь диапазон был полностью перекрыт.

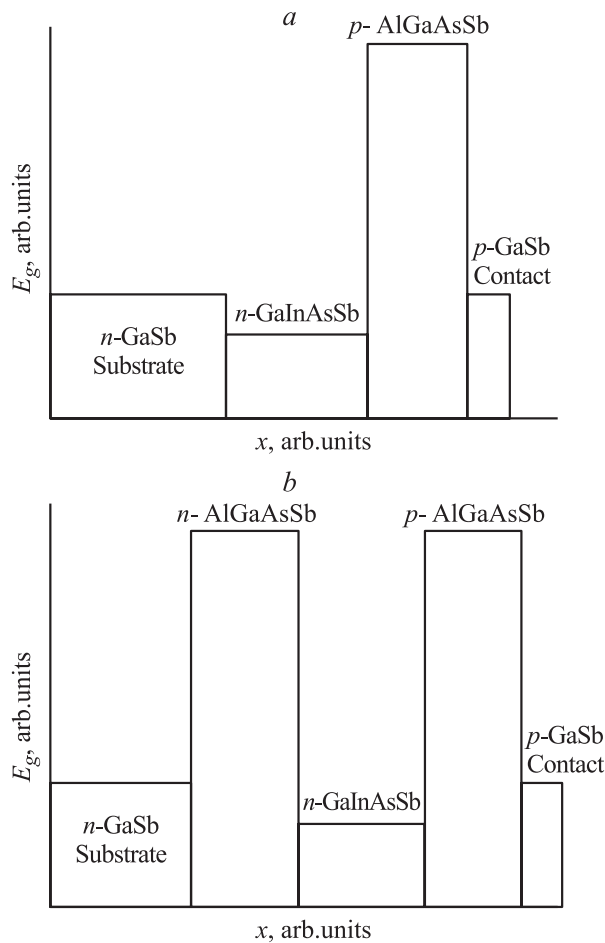
Светодиодные гетероструктуры были выращены методом жидкофазной эпитаксии. В качестве активного слоя для светодиодов с длинами волн больше 1.8 мкм были использованы четверные твердые растворы GaInAsSb с содержанием индия от 5 до 22%. Для создания светодиодов на длину волны 1.75 мкм в качестве активного слоя использовали бинарное соединение GaSb, а для

<sup>¶</sup> E-mail: ns@iropt6.ioffe.ru  
Fax: (812) 2470006

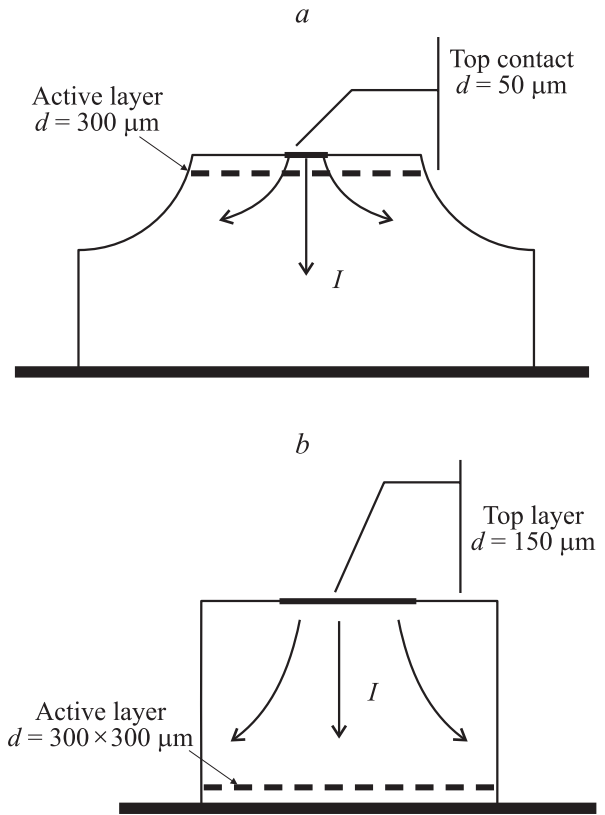
$\lambda = 1.65$  мкм — четверной твердый раствор AlGaAsSb с содержанием 3% алюминия.

Были созданы структуры как с односторонним, так и с двусторонним ограничением носителей заряда (рис. 1). В качестве ограничительных слоев использовались четверные твердые растворы AlGaAsSb с содержанием алюминия 34% ( $E_g = 1.1$  эВ) и 64% ( $E_g = 1.2$  эВ). Во всех случаях использовались подложки *n*-GaSb (100) с концентрацией электронов  $2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Была проведена серия экспериментов для определения оптимальных контактных систем к материалам *n*- и *p*-типа и оптимальных режимов вжигания контактов. К *n*-подложке применяли следующую четырехслойную систему: Cr/(Au + Te)/Ni/Au. Верхний слой золота наращивался дополнительно с помощью гальваники до толщины 1.5 мкм. К *p*-слою напыляли сплошной контакт, содержащий подобную четырехслойную систему: Cr/(Au + Zn)/Ni/Au.

С целью уменьшения джоулевого нагрева в активной области в данной работе применялась новая, принципиально отличающаяся от представленных в работах [7,8], конструкция светодиодов (рис. 2, *b*). Данная конструкция обеспечивает равномерное растекание



**Рис. 1.** Энергетическая схема светодиодных структур с односторонним (*a*) и двусторонним (*b*) ограничением носителей заряда.

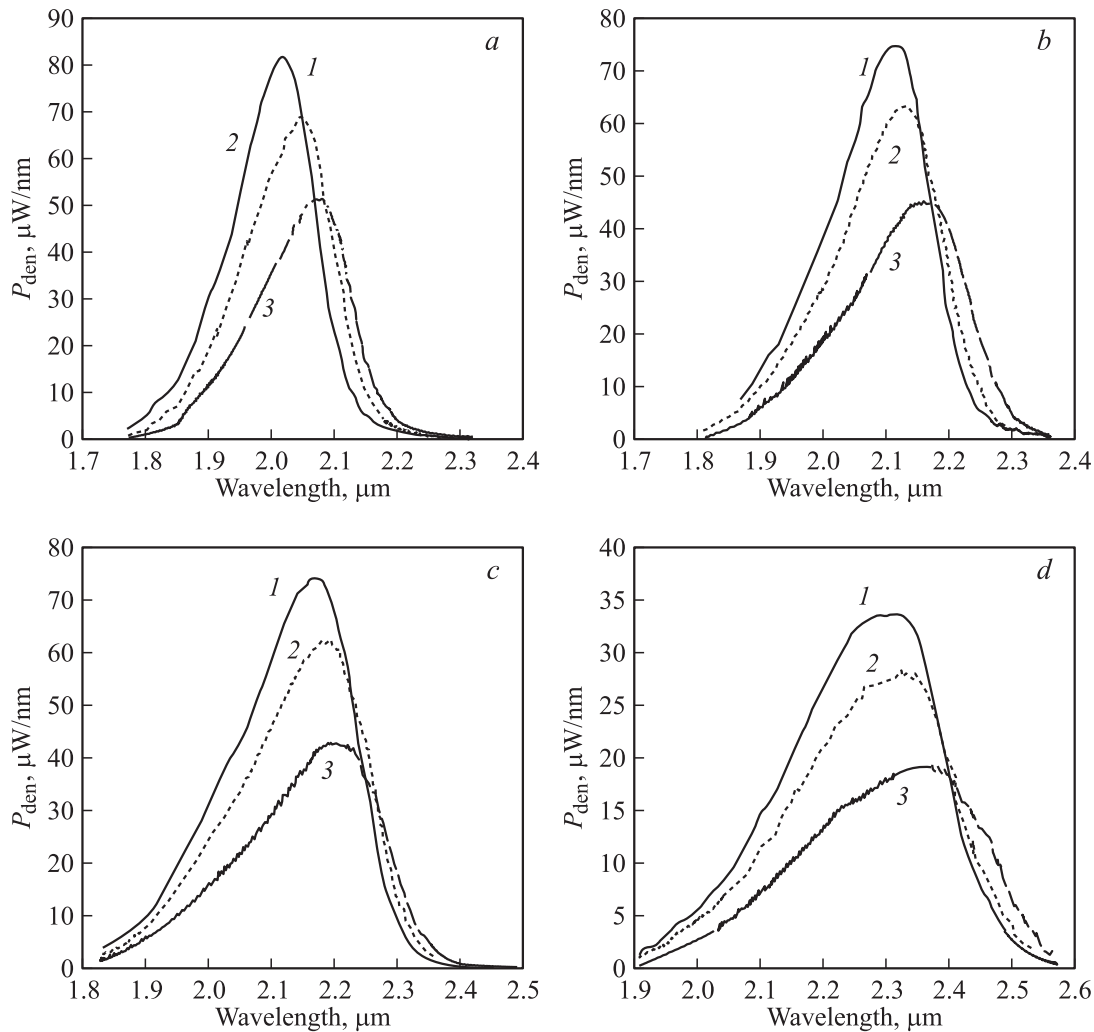


**Рис. 2.** Стандартная светодиодная меза-структура (*a*) и конструкция, использованная в данной работе (*b*).

тока по всей площади *p*-*n*-перехода и очень низкое тепловое сопротивление, так как активный слой находится всего в двух микрометрах от корпуса светодиода. В квазистационарном режиме, при амплитуде тока 300 мА, температура активной области превышала температуру окружающей среды на 7–9 градусов, в то время как в меза-структуре, представленной на рис. 2, *a*, это превышение составляло 30–40 градусов. Обеспечение качественных, близких к идеальным контактов, минимальное тепловое сопротивление и максимальная гомогенность протекания токов в создаваемых светодиодных структурах имеют большое значение, так как стабильность и надежность являются важнейшими параметрами приборов, основная сфера применения которых связана с метрологией и медицинской диагностикой.

Доля излучения, которая выходит из кристалла в случае использования простой кубической формы чипа, меньше, чем у меза-структуры, но более предсказуема. Это позволило нам более точно рассчитать внутренний квантовый выход излучения.

Были исследованы спектральные характеристики светодиодов, измеренные при разных токах, в разных импульсных режимах и при разных температурах. С помощью разработанной оригинальной методики были скорректированы формы спектров, определены спек-



**Рис. 3.** Спектральная плотность мощности  $P_{\text{den}}$  для 4 светодиодных структур диапазона 2.0–2.4 мкм: *a* — LED20, *b* — LED21, *c* — LED22, *d* — LED23. Температура измерений  $T, ^\circ\text{C}$ : 1 — 10, 2 — 22, 3 — 55. Параметры измерений: частота  $f = 500$  Гц, скважность  $Q = 2$ , ток  $I = 200$  мА.

тральные плотности мощности и интегральные мощности, а также определены зависимости интегральной мощности от тока, скважности и температуры. Данная методика учитывает все параметры измерительной системы: спектральную зависимость обнаружительной способности охлаждаемого InSb-фотодиода, спектральные зависимости и полосы пропускания дифракционных решеток, частотные характеристики системы обработки и усиления сигналов и т.д. В результате измеренный спектр умножается на коэффициент коррекции  $K(\lambda)$  и получается спектральная плотность мощности светодиода  $P_{\text{den}}(\lambda)$ . Интеграл данной функции по всему спектру дает интегральную мощность светодиода  $P(\lambda)$ . Сравнение полученных нами результатов измерений мощности с результатами измерений тех же светодиодов в США (фирма Instrumentation Metrics Inc) и Франции (Университет в Монпелье) дало очень хорошее совпадение. Полученные значения интегральной мощности отличались не более чем на 10%.

## 2. Оптические характеристики светодиодов диапазона 2.0–2.4 мкм

Для начала рассмотрим светодиодные структуры с максимумом излучения на 2.05, 2.15, 2.25 и 2.35 мкм. На этих длинах волн поглощение в подложке GaSb минимально, так как ее край поглощения лежит при  $\lambda = 1.72$  мкм. Поэтому в процессе фотолитографии круглые контакты диаметром 150 мкм формировались со стороны подложки. Чипы размером  $300 \times 300$  мкм монтировались на стандартных корпусах TO-18 активным слоем вниз. Излучение выводилось через подложку. Для проведения температурных измерений светодиодные чипы монтировались на термоохладильниках в корпусе TO-5 диаметром 9 мм.

На рис. 3, *a–d* представлены распределения спектральной плотности мощности для 4 светодиодных структур с максимумами излучения около 2.05, 2.15, 2.25 и 2.35 мкм, при трех разных температурах.

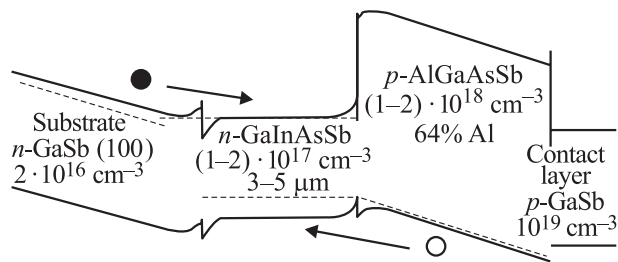


Рис. 4. Энергетическая диаграмма светодиодных структур LED20, LED21, LED22 и LED23 при прямом смещении.

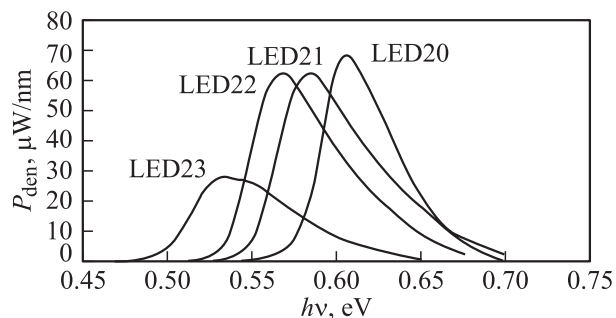


Рис. 5. Распределения плотности мощности  $P_{\text{den}}$  в зависимости от энергии фотонов для 4 светодиодных структур при комнатной температуре ( $T = 22^\circ\text{C}$ ). Параметры измерений те же, что и на рис. 3.

Одной из принципиальных особенностей этих структур является наличие гетеропереходов II типа между подложкой GaSb и активным слоем GaInAsSb, который оказывает влияние на процесс рекомбинации. Были исследованы и гетероструктуры с двойным широкозонным ограничением, но для данных длин волн усложнение технологии не привело к улучшению условий излучательной рекомбинации, так как слой  $p\text{-AlGaAsSb}$  в структуре на рис. 4 обеспечивает очень хорошее ограничение для электронов, а введение дополнительного широкозонного слоя не увеличивает барьер для дырок.

На рис. 5 построены распределения плотности мощности от энергии фотонов для 4 структур при  $T = 22^\circ\text{C}$ . Максимумы излучения соответствуют 0.608 эВ для LED20, 0.583 эВ для LED21, 0.568 эВ для LED22 и 0.534 эВ для LED23. Эти величины соответствуют расчетным значениям ширины запрещенной зоны для четырех составов активной области: LED20 — 12% In,  $E_g = 0.610$  эВ; LED21 — 16% In,  $E_g = 0.575$  эВ; LED22 — 19% In,  $E_g = 0.550$  эВ; LED23 — 22% In,  $E_g = 0.526$  эВ.

Зависимости энергии фотонов в максимуме излучения от температуры для 4 светодиодных структур представлены на рис. 6, а. Было определено температурное изменение энергии фотонов в максимуме излучения вблизи комнатной температуры. Для структуры LED20 оно составило  $-2.9 \cdot 10^{-4}$  эВ/К, для структуры LED21  $-2.6 \cdot 10^{-4}$  эВ/К, для LED22

$-2.2 \cdot 10^{-4}$  эВ/К и для LED23  $-1.8 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Для сравнения температурное изменение ширины запрещенной зоны GaSb составляет  $-3.78 \cdot 10^{-4}$  эВ/К [9].

На рис. 6, б представлены зависимости интегральной оптической мощности от температуры. С увеличением температуры мощность падает пропорционально  $\exp(T_0/T)$ . Максимальная спектральная плотность оптической мощности у LED20 больше, чем у LED21 и LED22 (рис. 5), но так как ширина спектра увеличивается от 160 нм для LED20 до 280 нм для LED23, максимальную интегральную мощность мы наблюдаем у LED22. Структура LED23 существенно уступает остальным трем как по спектральной плотности мощности в максимуме, так и по интегральной мощности. Состав активной области у LED23 (22% In) находится вблизи границы области несмешиваемости для системы GaSb–InAs, что является причиной для более высокой концентрации дефектов, увеличивающих скорость безызлучательной рекомбинации.

Рассмотрим более подробно токовые зависимости спектральной плотности мощности и интегральной мощности на примере светодиодной структуры LED20.

В процессе измерения зависимости мощности от тока мы компенсировали нагрев светодиодной структуры за счет протекаемого через нее тока с помощью встроенного термоохладителя. Таким образом, температура чипа оставалась постоянной, о чем свидетельствует и отсутствие сдвига длины волны максимума на рис. 7. При токах меньше 100 мА мощность растет по суперлинейному закону (рис. 8, а), между 100 и 250 мА мощность растет практически линейно с увеличением тока и только при токах выше 250 мА наблюдается слабое отклонение в сторону сублинейности.

Внешний квантовый выход излучения был определен по формуле

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{P}{I} \frac{q}{h\nu}, \quad (1)$$

где  $P$  — оптическая мощность,  $I$  — ток через структуру,  $h\nu$  — энергия фотона,  $q$  — заряд электрона. В диапазоне токов 200–250 мА он составил 1.35–1.37%. Известная

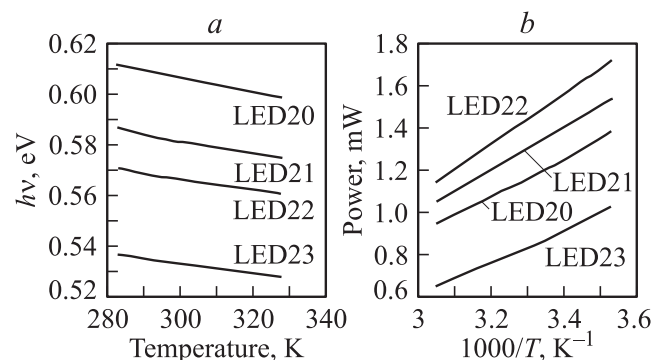
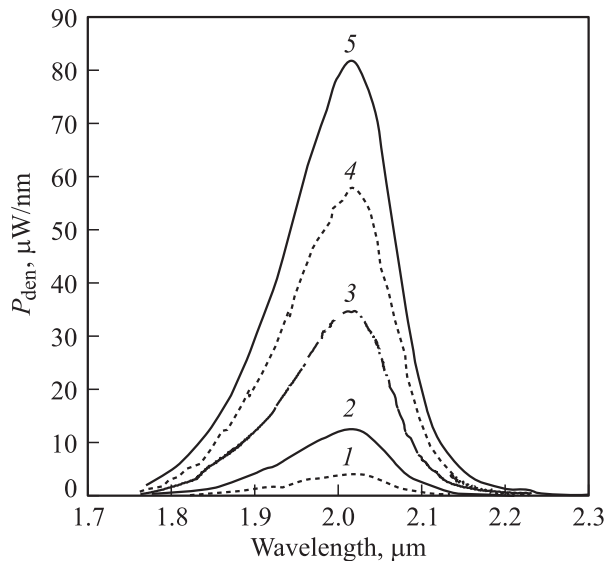
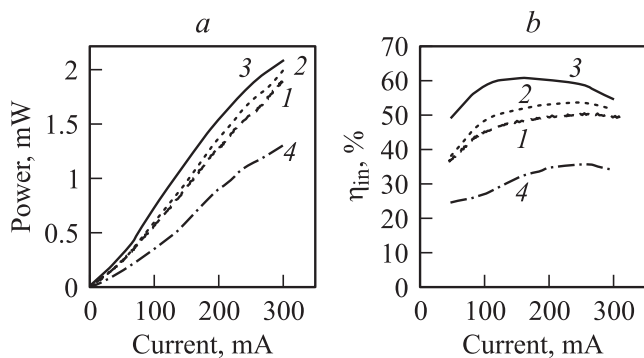


Рис. 6. Зависимости энергии фотонов в максимуме излучения (а) и интегральной оптической мощности (б) от температуры для светодиодных структур диапазона 2.0–2.4 мкм.



**Рис. 7.** Спектральные плотности мощности  $P_{\text{ден}}$ , измеренные при разных токах в квазистационарном режиме (скважность  $Q = 2$ , частота  $f = 500$  Гц, температура  $T = 22^\circ\text{C}$ ).  $I$ , мА: 1 — 25, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 150, 5 — 200.



**Рис. 8.** Зависимости интегральной оптической мощности (а) и внутреннего квантового выхода (б) от тока для структур: 1 — LED20, 2 — LED21, 3 — LED22, 4 — LED23.

формула, связывающая внутренний и внешний квантовый выходы излучения через одну грань [10], имеет вид

$$\frac{\eta_{\text{ext}}}{\eta_{\text{in}}} = \frac{1}{n(n+1)^2}, \quad (2)$$

где  $n = 3.95$  — показатель преломления для GaSb дает  $\eta_{\text{ext}}/\eta_{\text{in}} = 0.82\%$ . С учетом соотношения излучения через верхнюю и через боковые поверхности чипа и поглощения контактами было определено, что в нашем случае  $\eta_{\text{in}} = 43.6\eta_{\text{ext}}$ . Были рассчитаны зависимости внутреннего квантового выхода от тока для LED20, LED21, LED22 и LED23 (рис. 8, б). Максимальный внутренний квантовый выход при  $T = 22^\circ\text{C}$  в диапазоне токов 200–250 мА составил 60% для LED22, 53% для LED21, 50% для LED20 и 35% для LED23. Зависимость квантового выхода от тока может быть

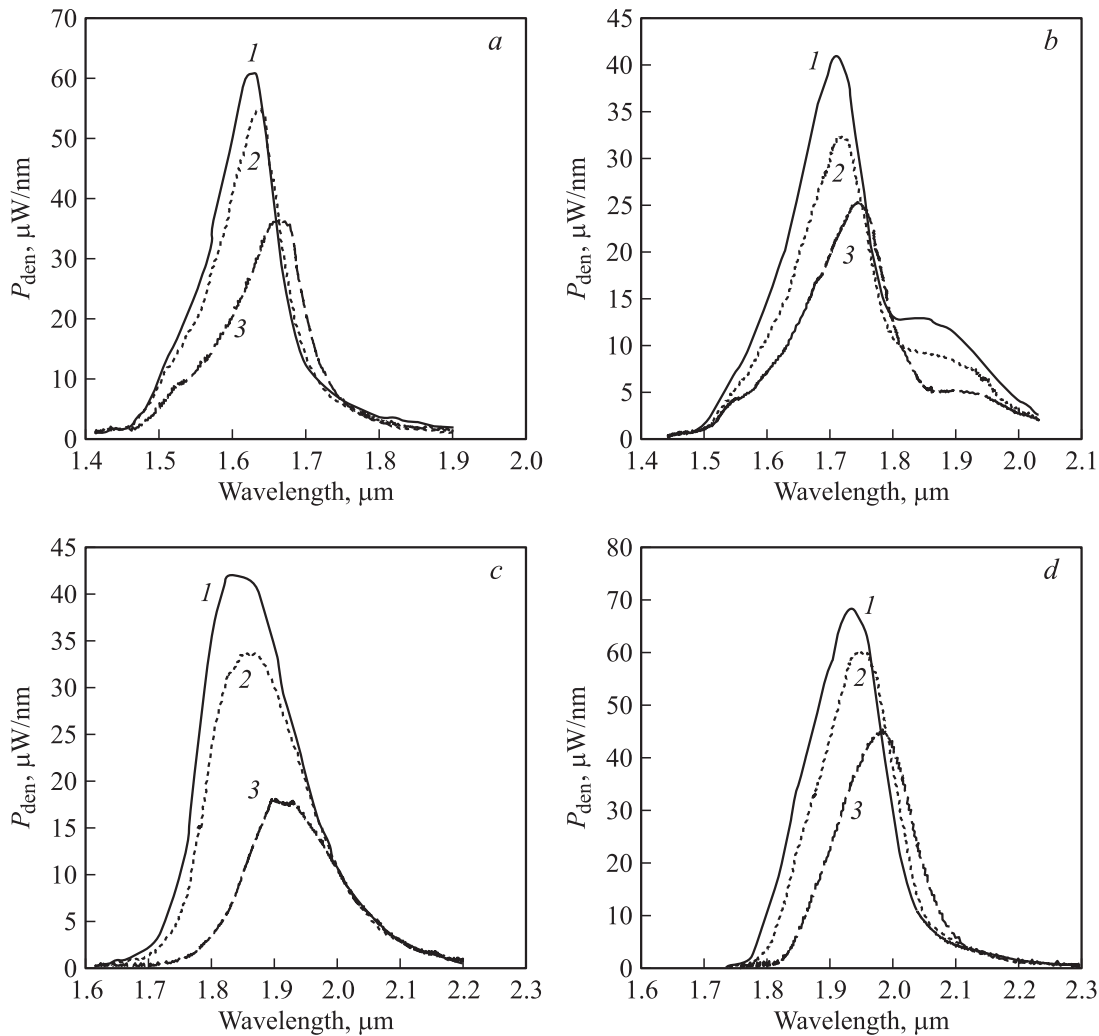
проанализирована с помощью известного уравнения для полной рекомбинации в материалах инфракрасной оптоэлектроники [3]:

$$R_{\text{tot}} = q(A_{\text{SRH}}n_{\text{ac}} + B_{\text{rad}}n_{\text{ac}}^2 + C_{\text{Auger}}n_{\text{ac}}^3)h, \quad (3)$$

где  $n_{\text{ac}}$  — концентрация носителей в активной области,  $h$  — толщина активной области. Общая скорость рекомбинации  $R_{\text{tot}}$  включает рекомбинацию через уровни в запрещенной зоне  $A_{\text{SRH}}n_{\text{ac}}$  (Шокли–Рид–Холл), излучательную рекомбинацию  $B_{\text{rad}}n_{\text{ac}}^2$  и оже-рекомбинацию  $C_{\text{Auger}}n_{\text{ac}}^3$ . При токах меньше 100 мА безызлучательная рекомбинация Шокли–Рида–Холла играет существенную роль. При токах 150–250 мА доля излучательной рекомбинации, которая пропорциональна концентрации носителей во второй степени, увеличивается и, как следствие, растет квантовый выход. При токах выше 250 мА наблюдается небольшое уменьшение квантового выхода. Как мы уже отмечали, это уменьшение не связано с увеличением температуры светодиодной структуры и может быть объяснено увеличением доли безызлучательной оже-рекомбинации, которая в первом приближении пропорциональна концентрации носителей в активной области в третьей степени.

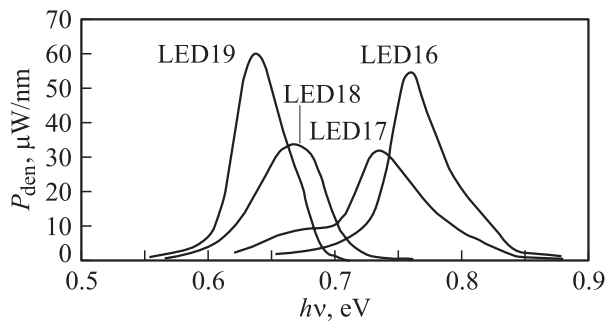
### 3. Оптические характеристики светодиодов спектрального диапазона 1.6–2.0 мкм и причины их более низкой эффективности по сравнению с диапазоном 2.0–2.3 мкм

Для создания светодиодов LED19 и LED18, излучающих на 1.95 и 1.85 мкм соответственно, в первом варианте светодиодной линейки использовался тот же тип структуры и конструкции, как для LED20, LED21, LED22 и LED23. Подложка GaSb практически полностью поглощает излучение на 1.65 и 1.75 мкм, поэтому для создания LED16 и LED17 использовались гетероструктуры с двухсторонним широкозонным ограничением и выходом излучения не через подложку, а через верхний  $p$ -слой. На рис. 9, а–д представлены соответственно распределения спектральной плотности мощности  $P_{\text{ден}}$  для 4 светодиодных структур с максимумами излучения около 1.65, 1.75, 1.85 и 1.95 мкм, при трех разных температурах, а на рис. 10 построены распределения плотности мощности от энергии фотонов для 4 структур при  $T = 22^\circ\text{C}$ . Спектры светодиодов LED16 и LED19 имели один пик и нормальную полуширину порядка 120–140 нм. В спектре светодиода LED17 наблюдается второй пик, сдвигающийся от 1850 нм при  $T = 10^\circ\text{C}$  до 1900 нм при  $T = 55^\circ\text{C}$ . В спектре светодиода LED18 не выделяется отдельный второй пик, но его полуширина при  $T = 22^\circ\text{C}$  составляет 180 нм, на 40 нм больше, чем у LED19. Максимумы излучения при комнатной температуре соответствовали 0.758 эВ



**Рис. 9.** Спектральные плотности мощности для 4 светодиодных структур диапазона 1.6–2.0 мкм: *a* — LED16, *b* — LED17, *c* — LED18, *d* — LED19. Температура измерений  $T, ^\circ\text{C}$ : 1 — 10, 2 — 22, 3 — 55. Параметры измерений:  $f = 500$  Гц,  $Q = 2$ ,  $I = 200$  мА.

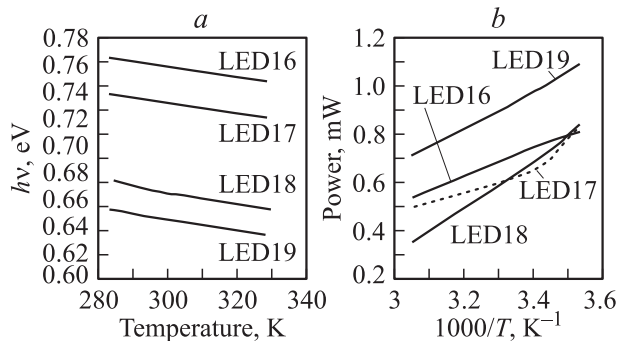
для LED16, 0.733 эВ для LED17, 0.667 эВ для LED18 и 0.638 эВ для LED19. Коэффициенты температурной зависимости энергии фотонов (рис. 11, *a*) лежали в пределах  $-(3.6-4.0) \cdot 10^{-4}$  эВ/К, что соответствует за-



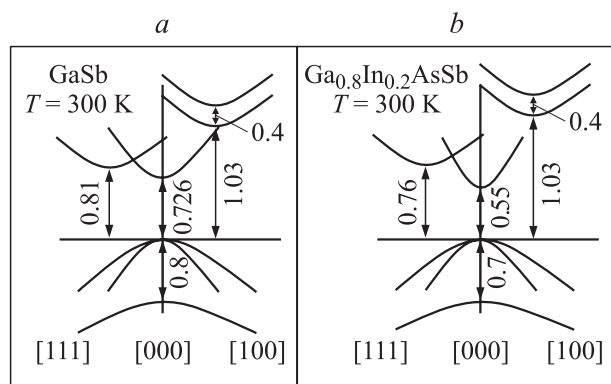
**Рис. 10.** Распределения плотности мощности  $P_{den}$  в зависимости от энергии фотонов для 4 светодиодных структур диапазона 1.6–2.0 мкм при комнатной температуре ( $T = 22^\circ\text{C}$ ). Параметры измерений см. в подписи к рис. 9.

висимости ширины запрещенной зоны этих материалов от температуры.

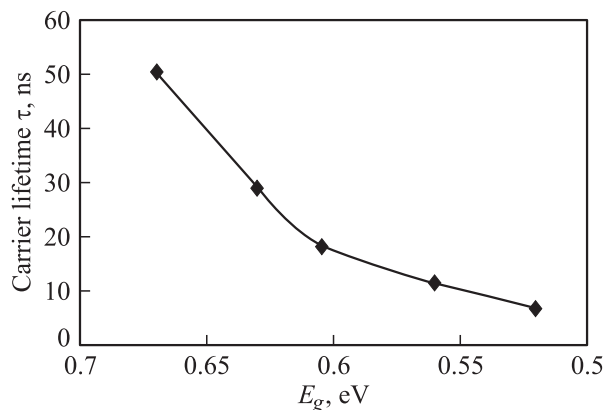
Мощность излучения для всех 4 светодиодных структур диапазона 1.6–2.0 мкм существенно ниже, чем у светодиодов диапазона 2.0–2.4 мкм. Для объяснения как этого факта, так и особенностей спектров LED17 и LED18 рассмотрим более подробно зонные диаграммы структур (рис. 12). С увеличением содержания индия в активной области от 0 до 20% энергетический зазор между валентной зоной и долиной  $\Gamma$  зоны проводимости уменьшается от 0.726 до 0.55 эВ. Зазор между валентной зоной и долиной  $L$  зоны проводимости уменьшается более слабо — от 0.81 до 0.76 эВ. Проведенные ранее всесторонние исследования GaSb и четверных твердых растворов GaInAsSb показали [13], что выращенный методом Чохральского специально не легированный антимионид галлия всегда имеет три акцепторных уровня: мелкий уровень с энергией активации  $E_1 = 11-17$  мэВ и два глубоких с  $E_2 = 30-35$  мэВ и  $E_3 = 70-90$  мэВ,



**Рис. 11.** Зависимости энергии фотонов в максимуме излучения (а) и интегральной оптической мощности (б) от температуры для светодиодов диапазона 1.6–2.0 мкм.



**Рис. 12.** Зонные диаграммы антимида галлия (а) и GaInAsSb с 20% In (LED22) (б). Указаны энергии переходов в эВ.



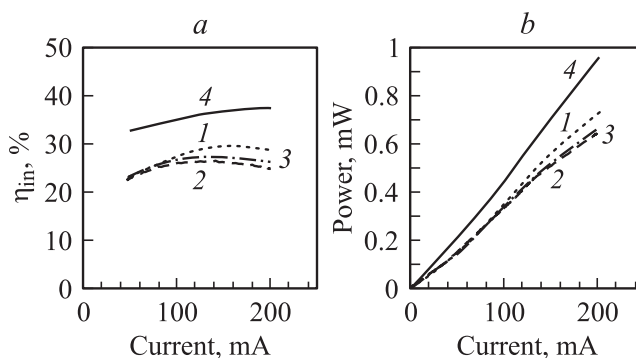
**Рис. 13.** Постоянная времени спада излучения в зависимости от величины  $E_g$  активной области.

которые приписываются двухзарядному структурному дефекту кристаллической решетки — „вакансия галлия и галлий на месте сурьмы“ ( $V_{Ga}Ga_{Sb}$ ). В четверных твердых растворах по мере замещения атомов галлия в решетке атомами индия вероятность образования структурных дефектов уменьшается и концентрация глубоких акцепторных уровней в кристаллах снижается.

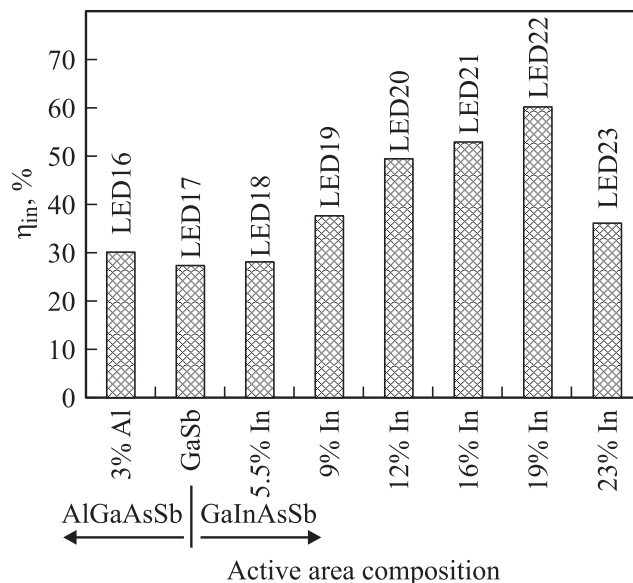
Время жизни неосновных носителей заряда, определенное по постоянной времени спада излучения при выключении тока, а также по величине экстрагируемого заряда при переключении прямого тока на обратный [5], уменьшалось на порядок, от 50 нс для светодиодов на  $\lambda = 1.8$  мкм до 3–5 нс для  $\lambda = 2.4$  мкм (рис. 13).

Существенное уменьшение квантового выхода (рис. 14) и максимальной мощности излучения при переходе от светодиодной структуры LED22, излучающей на длине волны 2.25 мкм (рис. 8), к более коротковолновым структурам, и особенно LED18, LED17 (рис. 15), можно объяснить двумя причинами.

1. Глубокие уровни двухзарядного структурного дефекта кристаллической решетки антимида галлия и близких ему твердых растворов играют роль уровней „прилипания“ для инжектированных неосновных носителей в активной области  $n$ -типа. Это приводит к увеличению времени жизни излучательной рекомбинации, что



**Рис. 14.** Зависимости интегральной оптической мощности (а) и внутреннего квантового выхода (б) от тока для светодиодов: 1 — LED16, 2 — LED17, 3 — LED18, 4 — LED19.



**Рис. 15.** Внутренний квантовый выход для 8 светодиодных структур.

подтверждается прямыми измерениями, и, как следует из формулы

$$\eta_{in} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}}, \quad (4)$$

к уменьшению квантового выхода. Как мы уже отмечали, по мере увеличения содержания индия (или алюминия для светодиода на  $\lambda = 1.65$  мкм) в твердом растворе концентрация глубоких акцепторных уровней уменьшается. Очевидно, наличие второго пика в спектре LED17 и уширение спектра LED18 связаны с излучательной рекомбинацией через акцепторные уровни.

2. Долина  $L$  зоны проводимости у GaSb отстоит от долины  $\Gamma$  всего на 84 мэВ. Кроме того, масса электронов в долине  $L$ , а следовательно, и плотность состояний на порядок больше, чем в долине  $\Gamma$ . С увеличением содержания индия зазор между долинами  $L$  и  $\Gamma$  увеличивается, и, следовательно, соотношение между концентрациями электронов в долинах  $L$  и  $\Gamma$  изменяется в пользу долины  $\Gamma$ .

#### 4. О природе спонтанной электролюминесценции светодиодов в диапазоне 1.8–2.4 мкм в интервале температур 77–300 К

По электролюминесцентным свойствам все диоды можно условно разбить на две группы: коротковолновые с длиной волны излучения  $\lambda < 2$  мкм и длинноволновые с  $\lambda > 2$  мкм. Спектры излучения всех светодиодов при комнатной температуре представляют собой полосу полушириной 0.04–0.06 эВ с энергией максимума  $h\nu_{max}$ , близкой к ширине запрещенной зоны  $E_g$  узкозонного слоя. Наряду со спектральными и мощностными характеристиками исследовалось время жизни неравновесных носителей заряда в зависимости от тока и температуры. Время жизни неравновесных носителей заряда принималось равным постоянной времени излучения при выключении тока. Измерения проводились в интервале температур 77–300 К при токах 0.3–1000 мА. При изменении температуры от 300 до 77 К спектры излучения длинноволновых светодиодов ( $\lambda \geq 2$  мкм) 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  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Энергия максимума полос  $B$  и  $C$  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  $C$  и  $B$ . При увеличении тока интенсивность излучения в этих полосах достигает насыщения (полоса  $C$ ), в то время как зависимость

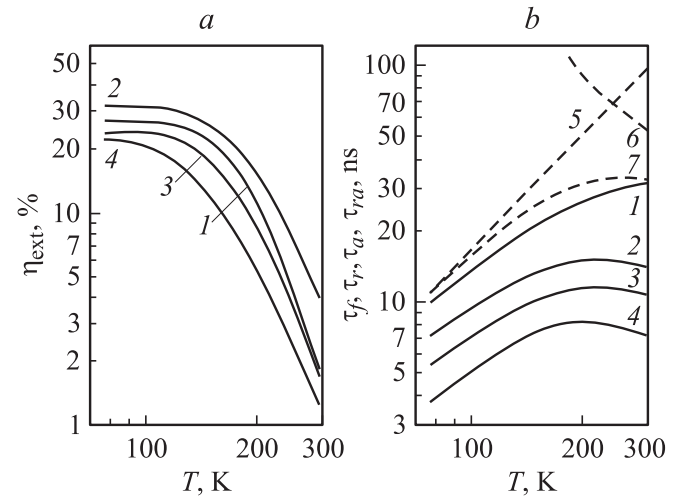


Рис. 16. *a* — температурные зависимости внешнего квантового выхода излучения  $\eta_{ext}$  светодиодов: 1 — LED18, 2 — LED19, 3 — LED22, 4 — LED23; *b* — зависимости времени жизни носителей заряда от температуры: сплошные кривые 1–4 — экспериментальные данные, штриховые 5–7 — расчетные.

интенсивности излучения от тока в коротковолновой полосе плавно изменяется, превращаясь из сверхлинейной в линейную (полоса  $A$ ). С ростом температуры в коротковолновых светодиодах увеличивается доля полосы  $A$ , и при комнатной температуре эта полоса становится преобладающей. Внешний квантовый выход излучения светодиодов имел максимальное значение (до 6%) в светодиодах на длины волн 2.0–2.2 мкм и плавно уменьшался до  $\eta = 1$ –2% как для более коротковолновых светодиодов, так и для более длинноволновых ( $\lambda = 2.4$  мкм). С ростом температуры внешний квантовый выход излучения при фиксированном токе (30 мА) уменьшается во всех структурах. В интервале температур 77–150 К величина  $\eta$  слабо зависит от температуры, а при более высоких — сильно.

Переходные электролюминесцентные характеристики при прямоугольном импульсе прямого тока ( $I = 200$  мА) зависят от длины волны излучения светодиода. Время жизни неосновных носителей заряда, определенное по постоянной времени спада излучения при выключении тока, а также по величине экстрагируемого заряда при переключении прямого тока на обратный, было максимальным для светодиодов на 1.8 мкм и составляло 50 нс, плавно уменьшаясь на порядок до 3–5 нс для светодиодов на  $\lambda = 2.4$  мкм.

Проанализируем полученные 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  $\eta_{ext}$  уменьшается с повышением



температуры (рис. 16, *a*), излучательное быстродействие зависит от температуры.

Нами были проанализированы расчетные излучательные ( $\tau_r$ ) и безызлучательные ( $\tau_a$ ) времена жизни неосновных носителей заряда и сопоставлены с экспериментально наблюдаемым временем жизни (рис. 16, *b*). Для расчета использовалось выражение, полученное Гельмонтом и Зегря [11] с учетом непараболичности энергетических зон, а также с учетом спин-орбитального расщепления валентной зоны.

Оказалось, что при температуре 77 К излучательное время жизни  $\tau_r$  больше экспериментального только на  $\sim 20\%$ , что свидетельствует об удовлетворительном согласии расчетных и экспериментальных данных. С ростом температуры расчетное  $\tau_r$  увеличивается как  $T^{3/2}$ , а экспериментальное — существенно слабее, что говорит о включении других каналов рекомбинации с повышением температуры.

Рассмотрим 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 неосновные дырки рекомбинируют с электронами, передавая выделившуюся энергию другому электрону зоны проводимости (СНСС-процесс).

Безызлучательное время дырок при этом процессе ( $\tau_a$ ) было рассчитано согласно [12]. При температуре 300 К расчетное значение  $\tau_a$  больше экспериментального в 1.5 раза и меньше рассчитанного излучательного  $\tau_r$  в 2 раза. С уменьшением температуры  $\tau_a$  сильно увеличивается. Суммарное время

$$\tau_{ra} = \frac{\tau_a - \tau_r}{\tau_a + \tau_r}$$

больше экспериментального  $\tau$  только на 10–25% (удовлетворительное согласие), и поэтому можно считать, что для коротковолновых светодиодов при низких температурах преобладает излучательная рекомбинация, а при  $T > 200$  К наравне с излучательной существенную роль играет безызлучательная оже-рекомбинация типа СНСС. Рассчитанный внутренний квантовый выход излучения  $\eta_{in}$  составляет 98% при 77 К и уменьшается с ростом температуры до 35% при 300 К. Экспериментальный внешний квантовый выход излучения отличается от расчетного и составляет 30–40% при 77 К и сильно уменьшается с ростом температуры до 1–2% при 300 К.

Перейдем теперь к анализу свойств длинноволновых светодиодов. Согласно [12], излучательное время жизни при межзонной объемной рекомбинации должно увеличиваться на 40% при уменьшении величины  $E_g$  от 0.7 до 0.5 эВ независимо от температуры, а безызлучательное время жизни, согласно [12], при 300 К должно уменьшиться в 2 раза. Однако экспериментальное время жизни не увеличивается, а уменьшается во всем

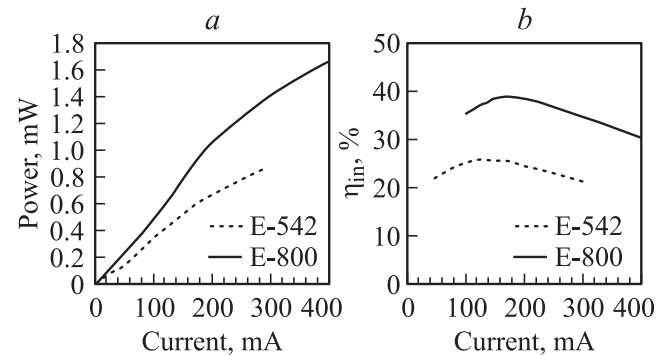
температурном интервале в 2.5–5 раз при уменьшении  $E_g$  от 0.68 до 0.53 эВ. Это позволяет заключить, что межзонная объемная рекомбинация в длинноволновых светодиодах не преобладает.

Преобладание излучательной рекомбинации при низких температурах подтверждается тем, что внешний квантовый выход излучения длинноволновых светодиодов при 77 К составляет 20–35%, что с учетом поглощения излучения в кристалле соответствует преобладанию излучательной рекомбинации. При комнатной температуре  $\eta_{ext}$  на порядок меньше, чем при 77 К, и соответственно время жизни контролируется безызлучательным процессом.

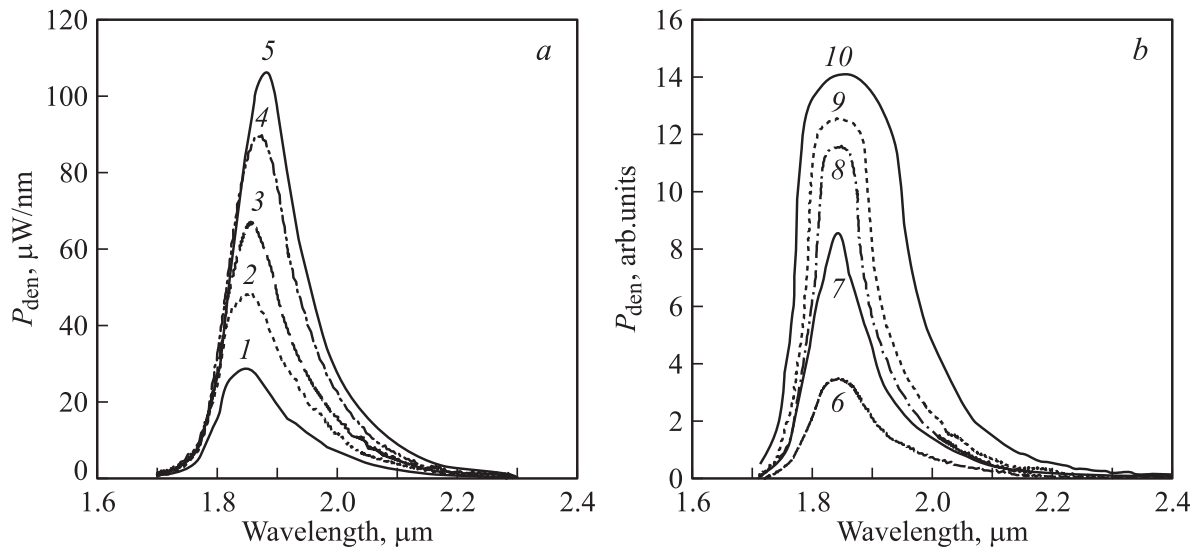
Таким образом, в длинноволновых светодиодах ( $\lambda \geq 2$  мкм) при азотной температуре преобладает излучательная рекомбинация, а при комнатной температуре большой вклад вносит безызлучательная оже-рекомбинация с участием гетерограницы.

## 5. Увеличение квантового выхода светодиодов, излучающих на длине волны 1.85 мкм, путем введения буферного слоя

Для повышения квантового выхода светодиодов, излучающих на длине волны 1.85 мкм, было необходимо прежде всего уменьшить негативное влияние глубоких уровней двухзарядного структурного дефекта кристаллической решетки. Концентрация структурных дефектов в подложках GaSb достигала  $2 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ . Примерно такая же концентрация дефектов наблюдалась и в выращенных непосредственно на этих подложках слоях GaSb или четверных растворов с небольшим содержанием In (до 6%). Концентрация природных структурных дефектов, связанных со стехиометрией, зависит от соотношения атомов Sb и Ga в растворе–расплаве. Ранее в работе [13] был предложен метод изменения этого соотношения путем введения Pb в качестве нейтрального растворителя. Таким образом, было достигнуто



**Рис. 17.** Интегральная оптическая мощность (*a*) и внутренний квантовый выход (*b*) в зависимости от тока для светодиодных структур, излучающих на длине волны 1.85 мкм, выращенных с буферным слоем (E-800) и без буферного слоя (E-542).



**Рис. 18.** Спектры светодиодной структуры E-800, измеренные в разных импульсных режимах (на  $f = 500$  Гц) при скважности  $Q = 2$ ,  $\tau = 1$  мс (а) и  $Q = 1000$ ,  $\tau = 200$  нс (b). Значения тока  $I$ , А: 1 — 0.1, 2 — 0.15, 3 — 0.2, 4 — 0.3, 5 — 0.4, 6 — 1, 7 — 2, 8 — 3, 9 — 4, 10 — 10.

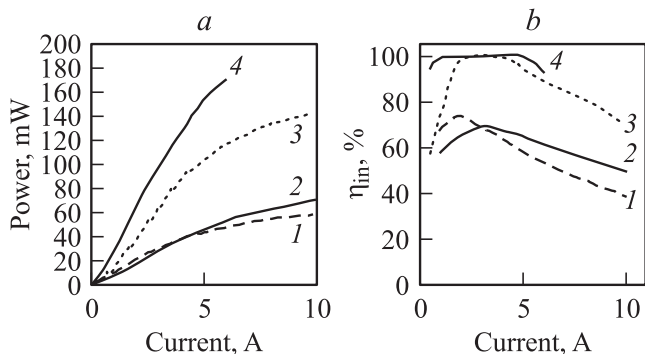
уменьшение концентрации глубоких акцепторных уровней до  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

В рамках данной работы для обеспечения минимальной концентрации дефектов в активной области на подложке *n*-GaSb выращивался буферный слой *n*-GaSb толщиной от 6 до 10 мкм. В процессе эпитаксии в качестве нейтрального растворителя использовался Pb. Далее, сверху буферного слоя выращивался активный слой  $\text{Ga}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{AsSb}$  толщиной 1.5 мкм, легированный Te до  $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Светодиодная структура включала также слой  $p\text{-Al}_{0.34}\text{Ga}_{0.66}\text{AsSb}$  (3 мкм) в качестве широкозонного барьера для электронов и контактный слой GaSb (0.5 мкм), легированный до  $p \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Как видно на рис. 17, светоизлучающая структура с толстым буферным слоем E-800 превосходит пер-

воначальную структуру E-542 по внутреннему квантовому выходу на 13%, а по интегральной рабочей мощности в 2 раза. При этом полуширина спектра светодиода E-800 (рис. 18, а) составляет 130 нм, для E-542 — 180 нм. Это говорит о том, что нам удалось уменьшить не только концентрацию глубоких акцепторных уровней в активной области, ответственных за увеличение времени жизни излучательной рекомбинации, но и концентрацию мелких акцепторных уровней, а также уменьшить хвосты плотности состояний, ответственных за уширение спектра. Увеличение полуширины спектров при увеличении тока выше 3 А в режиме импульсов (рис. 18, б), скорее всего, связано с тем, что в процессе излучательной рекомбинации участвуют носители не только вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, но и с более высокими энергиями, так как при  $I = 10$  А плотность тока достигала  $111 \text{ А/см}^2$ . Максимальный внутренний квантовый выход при токе 2 А ( $Q = 1000$ ) достиг 82% (рис. 19).

В реальных структурах возможность работы светодиодов при больших токах, помимо увеличения доли оже-рекомбинации, ограничивается также вероятностью пробоя или перегрева вследствие локальных неоднородностей кристалла или поверхности чипа. Качество структуры E-800 позволило нам существенно увеличить рабочую мощность светодиодов за счет увеличения токов, при которых светодиод работает стабильно. Так, в квазистационарном режиме ( $Q = 2$ ) была получена оптическая мощность  $P = 1.66 \text{ мВт}$  при токе 400 мА, а в импульсном режиме ( $Q = 1000$ ,  $\tau = 200$  нс)  $P = 60 \text{ мВт}$  при токе 10 А.



**Рис. 19.** Зависимости мощности от тока (а) и внутреннего квантового выхода от тока (b) для оптимизированных светодиодных структур, излучающих на длинах волн 1.6–2.0 мкм в режиме коротких импульсов ( $\tau = 200$  нс,  $Q = 1000$ ). Номера структур: 1 — E-800, 2 — E-816, 3 — E-832, 4 — E-833.

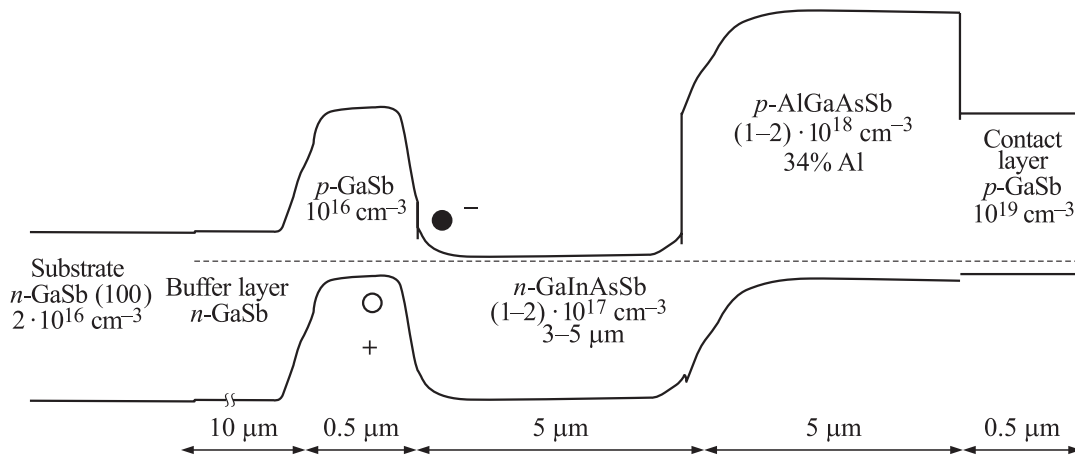


Рис. 20. Энергетическая диаграмма светодиодной структуры E-816.

## 6. Увеличение квантового выхода светодиодов, излучающих на длине волны 1.95 мкм, с помощью тиристорной структуры

При создании светодиодной структуры, излучающей на длине волны 1.95 мкм с повышенным квантовым выходом (E-816), применялась та же технология выращивания буферного слоя, как у структуры E-800. Буферный слой имел толщину 10 мкм. Но здесь применялся еще один новый элемент. Между буферным и активным слоем был вставлен слой GaSb *p*-типа толщиной 0.5 мкм (рис. 20).

Вольт-амперная характеристика полученной *n-p-n-p*-структуры имела типичный для тиристорных структур вид (рис. 21). Напряжение включения равно 1.9 В. Во включенном состоянии напряжение резко падало до 0.45 В. Как известно из теории тиристорных структур, при переключении высота обратного включенного барьера резко падает за счет накопленного с двух сторон границы (в данном случае гетерограница второго типа между *p*-GaSb и *n*-GaInAsSb) заряда дырок и электронов — положительный заряд в *p*-типе и отрицательный в *n*-типе. Процессы,

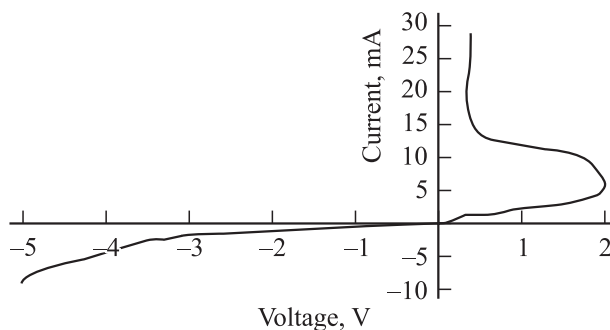


Рис. 21. Вольт-амперная характеристика светодиодной структуры E-816 при  $T = 22^\circ\text{C}$ .

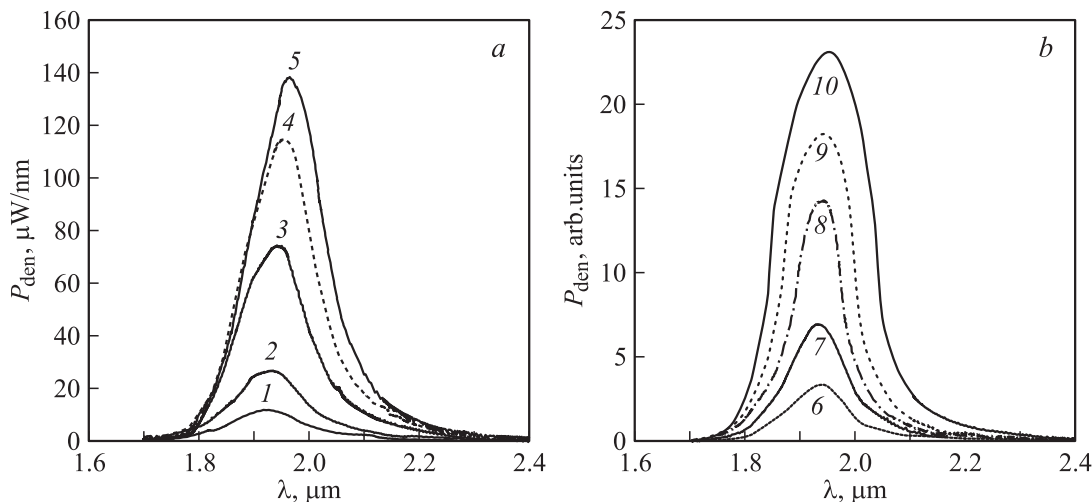
протекающие в этой сложной структуре, требуют более детального рассмотрения. Отметим только, что, по всей видимости, граница между *p*-GaSb и *n*-GaInAsSb вносит положительный вклад в излучательную рекомбинацию.

На рис. 22 представлены спектры структуры E-816, измеренные в квазистационарном (*a*) и импульсном (*b*) режимах, а на рис. 23 сравниваются зависимости мощности от тока (*a*) и внутреннего квантового выхода от тока (*b*) для двух светодиодных структур, излучающих на длине волны 1.95 мкм: E-729 и E-816. В структуре E-816 был получен максимальный внутренний квантовый выход в квазистационарном режиме при токе 250 мА — 52%, а в импульсном режиме ( $Q = 1000$ ) при токе 3 А — 77%. Максимальная рабочая оптическая мощность при скважности  $Q = 2$  составила 2.5 мВт, а при скважности  $Q = 1000$  — 71 мВт.

## 7. Высокоэффективные светодиодные структуры, излучающие на длинах волн 1.65 и 1.75 мкм

Как было показано выше, все светодиодные структуры для спектрального диапазона 1.8–2.4 мкм выращивались на *n*-подложках GaSb и прикреплялись активным слоем к корпусу, а излучение выводилось через подложку. Таким образом обеспечивался удовлетворительный теплоотвод светодиода даже при токах порядка 10 А (плотность тока более  $100 \text{ A/cm}^2$ ). Однако такой подход неприменим для создания светодиодов, излучающих на длинах волн меньше 1.75 мкм, так как подложка GaSb полностью поглощает фотоны с энергией больше 0.72 эВ. Единственное кардинальное решение проблемы состоит в создании специально выращенной, более широкозонной подложки; выращивании светодиодной гетероструктуры на ней и удалении подложки GaSb (рис. 24).

После удаления подложки GaSb чипы монтировались на корпусах контактным слоем *p*-GaSb вниз. Излучение выводилось через толстый (150 мкм) слой *n*-AlGaAsSb.



**Рис. 22.** Спектры светодиодной структуры E-816, измеренные в разных импульсных режимах при скважности  $Q = 2$ ,  $\tau = 1$  мс (a) и  $Q = 1000$ ,  $\tau = 200$  нс (b). Значения тока  $I$ , А: 1 — 0.05, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.3, 5 — 0.4, 6 — 1, 7 — 2, 8 — 3, 9 — 5, 10 — 10.

Этот толстый слой имел существенно более высокую степень структурного совершенства, чем подложка GaSb. Соответственно активная область была свободна от глубоких акцепторных уровней, связанных со структурными дефектами кристаллической структуры.

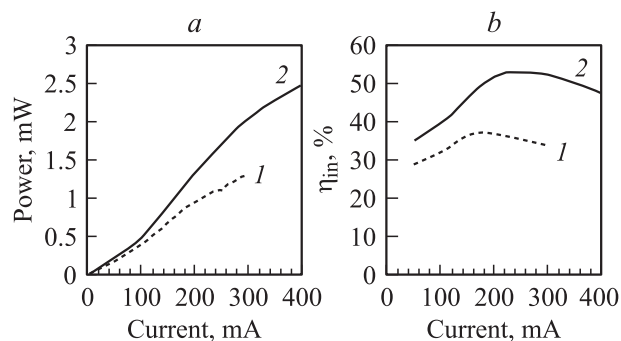
Спектры при всех токах были однополосными. Полуширина полосы излучения в квазистационарном режиме составила 130 нм для E-833 (рис. 25, a) и 140 нм для E-832 (рис. 25, c). Внутренний квантовый выход достигал 60% (рис. 26). В режиме коротких импульсов наблюдается уширение спектра при токах выше 4 А (рис. 25, b, d). Мы полагаем, что, как и в структурах E-800 и E-816, увеличение полуширины спектра связано с участием в процессе излучательной рекомбинации носителей с относительно высокой энергией, но этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Была измерена интегральная оптическая мощность в режиме коротких импульсов (скважность 1000), равная 140 мВт для структуры E-832 и 170 мВт для структуры E-833 (рис. 19, a). В этом режиме внутренний кван-

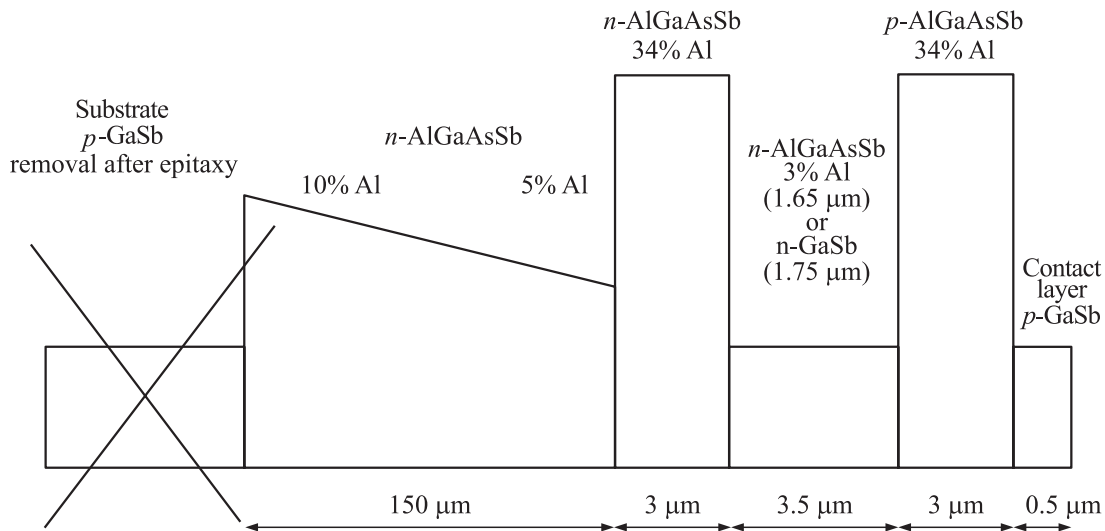
товый выход двух структур достигал 100% (рис. 19, b). В диапазоне токов 1–5 А в структуре E-833 скорость излучательной рекомбинации существенно превышала скорости безызлучательных процессов по модели Шокли–Рида–Холла и оже-процессов рекомбинации. Для структуры E-832 этот диапазон токов был уже (2.5–4 А). На рис. 27 представлены итоговые значения внутреннего квантового выхода, измеренные при комнатной температуре в квазистационарном режиме ( $Q = 2$ ,  $f = 500$  Гц) для 8 светодиодных структур, излучающих в спектральном диапазоне 1.6–2.4 мкм. В следующих работах предполагается усовершенствовать конструкцию светодиодных чипов с целью увеличения внешнего квантового выхода и выходной оптической мощности.

### 8. Заключение

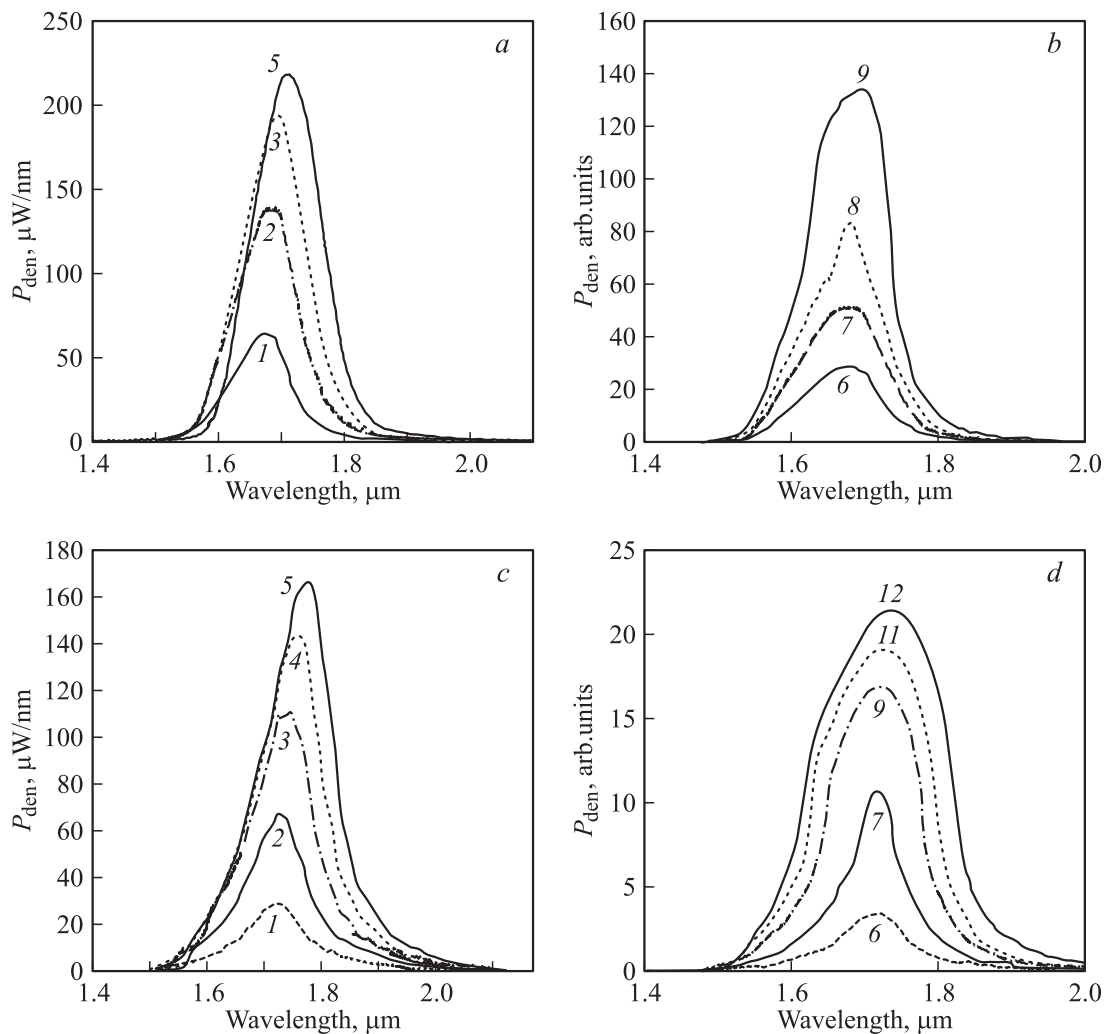
В рамках данной работы были созданы и подробно исследованы светоизлучающие структуры, полностью перекрывающие спектральный диапазон 1.6–2.4 мкм. Были изучены механизмы, приводящие к уменьшению внутреннего квантового выхода. В *n*-GaSb и четверных твердых растворах, которые применялись в качестве активной области, имеет место оже-процесс СНСС. Его роль возрастает с уменьшением ширины запрещенной зоны и с ростом температуры. Этот процесс ответствен за уменьшение квантового выхода при больших токах для всех структур. Было показано, что уменьшение квантового выхода светодиодных структур с увеличением ширины запрещенной зоны от 0.56 до 0.72 эВ связано с увеличением времени жизни излучательной рекомбинации. Глубокие уровни двухзарядного структурного дефекта кристаллической решетки GaSb и близких к нему твердых растворов играют роль уровней „прилипания“ для инжектированных неосновных носителей в активной



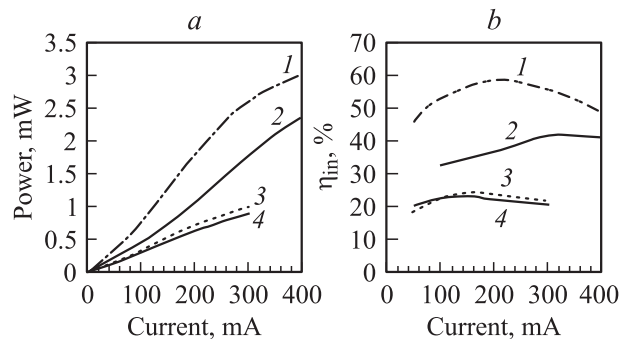
**Рис. 23.** Зависимости мощности от тока (a) и внутреннего квантового выхода от тока (b) для 2 светодиодных структур, излучающих на длине волны 1.95 мкм: 1 — E-729, 2 — E-816.



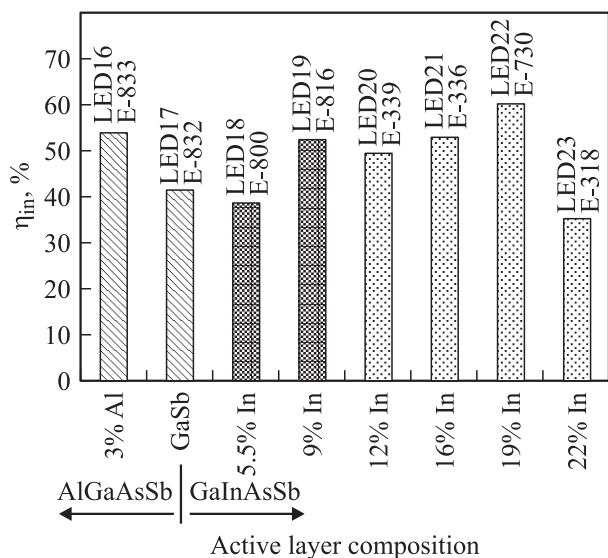
**Рис. 24.** Энергетическая диаграмма светодиодных структур с повышенным квантовым выходом, излучающих на длине волны 1.75 мкм (E-832) и 1.65 мкм (E-833).



**Рис. 25.** Спектральная плотность мощности для светодиодных структур E-833 (a, b) и E-832 (c, d) в квазистационарном (a, c,  $Q = 2$ ) и в импульсном (b, d,  $Q = 1000$ ) режимах.



**Рис. 26.** Сравнение зависимостей мощности от тока (а) и внутреннего квантового выхода от тока (b) для светодиодных структур, излучающих на длине волны 1.65 мкм и 1.75 мкм: 1 — E-833, 2 — E-832, 3 — E-444, 4 — E-651.



**Рис. 27.** Итоговые значения внутреннего квантового выхода, измеренные при комнатной температуре в квазистационарном режиме ( $Q = 2$ ,  $f = 500$  Гц) для 8 светодиодных структур, излучающих в спектральном диапазоне 1.6–2.4 мкм.

области *n*-типа. Это приводит к уменьшению скорости излучательной рекомбинации. На основании этих выводов были разработаны новые светодиодные структуры, излучающие на длинах волн 1.65, 1.75, 1.85 и 1.95 мкм с повышенным квантовым выходом. Для исследуемых структур был достигнут внутренний квантовый выход в диапазоне 40–60%. В режиме коротких импульсов были достигнуты высокая пиковая мощность 170 мВт и внутренний квантовый выход 100%. Такие светодиоды могут найти широкое применение в системах экологического мониторинга и медицинской диагностики.

Авторы благодарят М.П. Михайлову за помощь в интерпретации экспериментальных данных.

## Список литературы

- [1] А.А. Гуткин, А.А. Рогачев, В.Е. Седов, Б.В. Царенков. ПТЭ, № 4, 187 (1963).
- [2] Y. Mao, A. Krier. J. Electron. Mater., **23** (6), 503 (1994).
- [3] A. Krier, H. H. Gao, V.V. Sherstnev, Yu.P. Yakovlev. Appl. Phys., **32**, 3117 (1999).
- [4] X. Gong, H. Kan, T. Makino, T. Iida, K. Watanabe, Y. Gao, M. Aoyama, N. Rawell, T. Yamaguchi. Jap. J. Appl. Phys., **39**, 5039 (2000).
- [5] А.А. Андаспаева, А.Н. Баранов, А.А. Гусейнов, А.Н. Именков, Н.М. Колчанова, Е.А. Сидоренкова, Ю.П. Яковлев. Письма ЖТФ, **15** (18), 71 (1989).
- [6] А.А. Андаспаева, А.Н. Баранов, А.А. Гусейнов, А.Н. Именков, Н.М. Колчанова, Ю.П. Яковлев. ФТП, **24** (10), 1708 (1990).
- [7] А.А. Попов, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. ЖТФ, **23** (10), 783 (1997).
- [8] А.А. Popov, V.V. Sherstnev, Yu.P. Yakovlev, A.N. Baranov, C. Alibert. Electron. Lett., **33** (1), 86 (1997).
- [9] *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, ed. by M. Levinshtein, S. Rumyantsev and M. Shur (Singapore, World Scientific Publishing, 1996).
- [10] T. Ashley, C.T. Elliott, N.T. Gordon, R.S. Hall, A.D. Johnson, G.J. Pryce. Appl. Phys. Lett., **64** (18), 2433 (1994).
- [11] Б.А. Гельмонт, Г.Г. Зегря. ФТП, **25** (11), 1381 (1991).
- [12] A.R. Beattie, P.T. Landsberg. Proc. Roy. Soc., **249** (1256), 16 (1959).
- [13] Т.И. Воронина, Б.Е. Джуртанов, Т.С. Лагунова, М.А. Сиповская, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. ФТП, **32** (2), 278 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

## High Efficient LEDs of 1.6–2.4 μm spectral range for medical diagnostics and ecological monitoring

N.D. Stoyanov, B.E. Zhurtanov, A.P. Astakhova, A.N. Imenkov, Yu.P. Yakovlev

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

**Abstract** High efficient LEDs structures based on GaSb and GaInAsSb solid solutions, covering the entire spectral range of 1.6–2.4 μm have been created. Electroluminescence characteristics and their dependence on current and temperature have been investigated. The mechanisms of radiation and nonradiation recombination and their influence on the quantum yield value have been studied. The record magnitude of internal quantum yield at room temperature were obtained in quasi-CW regime as high as 40–60%. The pulse optical power as high as 170 mW has been achieved.