удк 621.315.592 Светодиоды на основе твердых растворов GaSb для средней инфракрасной области спектра 1.6–4.4 мкм Обзор

© Т.Н. Данилова, Б.Е. Журтанов, А.Н. Именков, Ю.П. Яковлев[¶]

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

(Получен 14 июля 2004 г. Принят к печати 17 декабря 2004 г.)

Представлен обзор опубликованных нами работ по созданию и исследованию светодиодов для области спектра 1.6-4.4 мкм на основе гетероструктур, выращенных на подложке GaSb методом жидкофазной эпитаксии, позволяющим создавать слои достаточной толщины, изопериодные с GaSb. Активная область для спектральных диапазонов 1.8-2.4 и 3.4-4.4 мкм состояла из твердого раствора GaInAsSb, а для диапазона 1.6-1.8 мкм из твердого раствора AlGaAsSb. Широкозонные ограничительные слои AlGaAsSb содержали большое количество Al, до 64%, что является рекордным для метода жидкофазной эпитаксии. Создавались и исследовались несимметричные (GaSb/GaInAsSb/AlGaAsSb) и симметричные (AlGaAsSb/GaInAsSb/AlGaAsSb) гетероструктуры. Разрабатывались раличные виды конструкций, позволяющие улучшить выход генерированного в активной области излучения наружу. Измеренный внешний квантовый выход излучения достигал 6.0% при 300 К для светодиодов на длины волн 1.9-2.2 мкм. Получена импульсная оптическая мощность излучения 7 мВт при токе 300 мА со скважностью 2 и 190 мВт при токе 1.4 А со скважностью 200. В светодиодах, излучающих в спектральной области 3.4-4.4 мкм получен внешний квантовый выход излучения $\sim 1\%$ — в 3 раза больший, чем в известной гетероструктуре InAsSb/InAsSbP, выращенной на подложке InAs. Измеренное время жизни неосновных носителей заряда (5-50 нс) близко к теоретическому при учете только излучательной и ударной СНСС объемной рекомбинации. Ударная рекомбинация преобладает при температурах выше 200 К для светодиодов, работающих в спектральном диапазоне 3.4-4.4 мкм, и выше 300 К для светодиодов, работающих в спектральном диапазоне 1.6-2.4 мкм.

1. Введение

Светодиоды прочно утвердились в оптоэлектронике. Они проще и надежнее лазеров, работают при существенно меньших плотностях тока. В тех случаях, когда не требуется высокого разрешения, светодиоды привлекательнее лазеров, потому что лазеры — более дорогостоящие приборы, а совмещение узкой линии излучения лазера с линией поглощения газа усложняет измерительную установку из-за необходимости прецизионного подогрева. По сравнению с тепловыми источниками излучения светодиоды имеют то преимущество, что они излучают достаточно узкую спектральную линию, поэтому не требуют применения оптических фильтров и, кроме того, допускают высокоскоростную электрическую модуляцию вместо использования механических модуляторов.

Светодиоды на основе GaSb и его твердых растворов GaInAsSb, AlGaAsSb представляют собой источники спонтанного излучения в спектральной области 1.6–2.5 мкм, в которой имеются линии поглощения паров воды, CO₂, азотсодержащих молекул (N₂O, NO₂, NH₃), молекул углеводородов, в частности метана, и др. Такие источники излучения перспективны для спектральных приложений, в частности для экологичесокого и технологического контроля окружающей среды [1]; они могут применяться в медицине, например, для измерения содержания сахара в крови. Для спектральной области 1.6–2.5 мкм были сделаны попытки создать светодиоды на основе неизопериодичных гетероструктур InGaAs/GaAs [2], однако они имели низкую эффективность из-за образования дислокаций несоответствия в напряженных слоях. Гетероструктуры на основе GaSb изопериодичны с подложкой GaSb, имеют низкую плотность дислокаций несоответствия и отличаются повышенной устойчивостью к деградации.

GaSb — прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны при комнатной температуре $E_g = 0.728$ эВ. Зонная структура GaSb содержит долины Г, *L*, *X* с ширинами запрещенной зоны при 300 К $E_g^{\Gamma} = 0.727$ эВ, $E_g^L = 0.753$ эВ, $E_g^X = 1.032$ эВ. Вследствие малого энергетического расстояния Г–*L* в GaSb и гораздо меньшей плотности состояний в Г-минимуме при комнатной температуре значительная часть электронов занимает состояния *L*-долины. Спин-орбитальное расщепление в GaSb имеет величину 0.76 эВ, т. е. больше E_g при комнатной температуре, что благоприятно для уменьшения внутренних потерь на поглощение, а также для снижения уровня безызлучательной ожерекомбинации.

В светодиодах на основе GaSb используются в качестве активной области твердый раствор GaInAsSb, а в качестве широкозонных эмиттеров AlGaAsSb. Твердый раствор GaInAsSb совпадает по периоду кристаллической решетки с GaSb для составов

[¶] E-mail: yak@iroptI.ioffe.rssi.ru

Fax: (812) 247 0006



Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава для четверных твердых растворов $(GaSb)_{1-z}(AlAs_{0.08}Sb_{0.92})_z$ и $(InAs_{0.91}Sb_{0.09})_{1-z}(GaSb)_z$, совпадающих по решетке с GaSb, при температуре 300 К. Область несмешиваемости для GaInAsSb показана пунктирной линией.

 $(GaSb)_z(InAs_{0.91}Sb_{0.09})_{1-z}$, а твердый раствор AlGaAsSb для составов $(GaSb)_{1-z}(AlAs_{0.08}Sb_{0.92})_z$. Зависимость от состава ширины запрещенной зоны для прямых переходов в этих твердых растворах показана на рис. 1 [3]. Методом жидкофазной эпитаксии не удается выращивать слои GaInAsSb с z от 0.25 до 0.7.

Впервые результаты по созданию и исследованию светодиодов на основе GaInAsSb были представлены в работе [4]. В качестве активной излучающей области использовался *p*-GaInAsSb, выращенный на подложке *p*-GaSb, а в качестве широкозонного эмиттера *n*-GaSb. В таких светодиодах был достигнут внешний квантовый выход излучения 1-1.5% при комнатной температуре и получено быстродействие ~ 10^{-7} с.

Данная работа представляет собой обзор наших публикаций по разработке и исследованию светодиодов на основе GaSb и его твердых растворов. Обзор состоит из Введения, 6 основных разделов и Заключения.

В разд. 2 рассмотрены наиболее простые несимметричные светодиодные структуры, имеющие в качестве одного широкозонного эмиттера подложку GaSb, в качестве другого слой твердого раствора AlGaAsSb. Эти светодиоды наиболее перспективны для диапазона длин волн $\lambda = 1.8-2.5$ мкм.

В разд. 3 представлены светодиоды с симметричными эмиттерами на основе твердого раствора AlGaAsSb. Симметричные гетероструктуры показали хорошие результаты на длинах волн 1.94 и 2.35 мкм, соответствующих линиям поглощения паров воды и метана соответственно.

Разд. 4 посвящен усовершенствованию конструкции светодиодов на основе симметричных гетероструктур AlGaAsSb/GaInAsSb/AlGaAsSb, излучающих в области длин волн 1.9–2.1 мкм при комнатной температуре, с целью достижения больших мощностей излучения.

В разд. 5 представлены наиболее длинноволновые, излучающие на длинах волн $\lambda = 3.4 - 4.4$ мкм, светодиоды на основе симметричных гетероструктур AlGaAsSb/GaInAsSb/AlGaAsSb, выращенных на подложке GaSb, имеющие рекордную эффективность в этом спектральном диапазоне.

В разд. 6 рассмотрены особенности конструкций светодиодов, полностью перекрывающих спектральный диапазон 1.6–2.5 мкм. Приведены достигнутые параметры светодиодов.

В разд. 7 изложены исследования по увеличению квантового выхода излучения путем электрохимической огранки подложечной части светодиода.

2. Светодиоды на основе несимметричной гетероструктуры GaSb/GaInAsSb/AIGaAsSb для спектрального диапазона 1.8–2.5 мкм

Если в работе [4] были созданы светодиоды такой конструкции, при которой активная область *p*-GaInAsSb находилась между подложкой *p*-GaSb и широкозонным эмиттером *n*-GaSb, то в наших светодиодах использовался в качестве широкозонного эмиттера твердый раствор AlGaAsSb для улучшения электронного ограничения. Светодиоды представляли собой структуру (рис. 2, *a*) [5], состоящую из активного слоя *n*-GaInAsSb ($E_g \approx 0.58$ эВ) толщиной 2–3 мкм, выращенного на подложке *n*-GaSb



Рис. 2. Светодиод на основе несимметричной гетероструктуры с активной областью GaInAsSb. a — схема меза-диода, b — энергетическая диаграмма структуры: F — уровень Ферми, E_c — дно зоны проводимости, E_v — потолок валентной зоны.



Рис. 3. Электролюминесцентные характеристики светодиодов GaSb/GaInAsSb/AlGaAsSb при комнатной температуре. a — спектр излучения; b — зависимость мощности излучения P от тока I, I_{η} — пороговый ток резкого возрастания мощности излучения с током; c — диаграмма направленности излучения; d — зависимость интенсивности излучения от времени t при питании структуры прямоугольными импульсами тока амплитудой 50 мА, длительностью 70 нс.

ориентации (111)В и легированной теллуром до концентрации носителей заряда $(7-9) \cdot 10^{17}$ см⁻³, и широкозонного эмиттера *p*-AlGaAsSb ($E_g = 1.2$ эВ), легированного германием до концентрации $5 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Исследовались структуры с различным уровнем легирования активной области теллуром в интервале концентраций $(5-7) \cdot 10^{17}$ см⁻³. Из такой структуры изготавливались меза-светодиоды (диаметром 300 мкм) со сплошным напыленным омическим контактом к *n*-GaSb (Au + 5%Te) и точечным (диаметром 50 мкм) напыленным омическим контактом (Au + 5%Ge) к *p*-AlGaAsSb.

Энергетическая диаграмма светодиода представлена на рис. 2, *b*. Как видно, на границе между подложкой *n*-GaSb и активной областью имеется n-n-гетеропереход II типа.

Измерение характеристик светодиода, спектров излучения и диаграмм направленности проводилось при питании его прямоугольными импульсами тока типа меандр со скважностью 2. Частота следования выбиралась 40–1000 Гц, т.е. достаточно малой для установления в светодиоде стационарного состояния в процессе каждого импульса. Поэтому такой режим далее мы называем квазинепрерывным (СW). Для получения характеристик светодиода при больших токах в отсутствие нагревания скважность импульсов увеличивалась до 30–100. При этом длительность импульсов уменьшалась до 0.2–10 мкс. Будем приводить далее только амплитудные значения тока и мощности излучения. Быстродействие определялось по кривой нарастания или спада импульса излучения при питаниии светодиода импульсами тока.

Результаты экспериментального исследования светодиодов представлены на рис. 3. Спектр излучения $P_{\nu}(h\nu) = dP/dh\nu$ содержит только одну полосу шириной на половине максимума интенсивности $\delta = 0.06 - 0.07$ эВ (рис. 3, *a*). Мощность излучения *P* (рис. 3, b) при малых токах, $I < I_{\eta} = 4 - 8$ мА, увеличивалась сверхлинейно с ростом тока, $P \sim I^m$, где m = 4-5, а I_n — пороговый ток резкого возрастания квантового выхода излучения. При больших токах, $I > I_{\eta}$, в интервале токов 10–100 мА m = 1.1 - 1.3. Диаграмма направленности излучения (рис. 3, c) характеризуется зависимостью мощности излучения, отнесенной к единице телесного угла, $(P_{\varphi,\theta})$ от угла в плоскости активной области φ и угла относительно перпендикуляра к ней θ . Суммарная мощность излучения есть $P = \int_{0}^{2\pi} d\phi \int_{0}^{\pi} P_{\phi,\theta} \sin \theta \, d\theta.$ Мощность излучения в направлении, перпендикулярном к плоскости p-n-перехода ($\theta = 0$), на 20–30% меньше, чем под углом $\theta = 70 - 80^{\circ}$ (рис. 3, *c*) при всех φ .

Чем под углом b = 76-86 (рис. 5, c) при всех φ . Это объясняется тем, что излучение выходит как через лицевую поверхность кристалла с меза-структурой, так и через боковые поверхности. При угле $\theta = 0$ наблюдается излучение только через лицевую поверхность, а при бо́льших углах добавляется еще и излучение через боковые поверхности. Угловое распределение излучения через каждую поверхность оказывается близким к косинусному. Быстродействие светодиода влияет на зависимость текущей мощности излучения P_t от времени t при питании светодиода прямоугольными импульсами тока (рис. 3, d). Возникающий импульс излучения имеет три стадии. Вначале наблюдается задержка появления излучения, связанная с зарядкой барьерной емкости p-nперехода. Затем излучение нарастает с постоянной времени, близкой к времени жизни неосновных носителей заряда (τ), а после выключения тока излучение спадает почти с такой же постоянной времени. Длительность импульса тока выбирается больше τ , чтобы излучение успело установиться к моменту окончания импульса тока. Эта установившаяся мощность является амплитудной мощностью излучения *P*. Импульс излучения (рис. 3, *d*) нарастает и спадает во времени *t* практически с одинаковой постоянной времени 10–15 нс. Время жизни неосновных носителей заряда, определенное из величины экстрагируемого заряда при переключении прямого тока на обратный, имеет приблизительно такую же величину, 9–11 нс.

Падение напряжения на светодиоде при больших токах, $I > I_{\eta}$, выражается эмпирической зависимостью

$$U = \frac{kT}{e} \ln \frac{I + I_1}{I_1} + \frac{kT}{e} \ln \frac{I + I_2}{I_2} + IR_s, \qquad (1)$$

где $I_1 = 0.001 - 0.1$ мкм, $I_2 = 0.2 - 0.9$ мА, $R_s = 1 - 2$ Ом, *T* — температура, *k* — постоянная Больцмана, *e* — заряд электрона. Первое слагаемое обусловлено падением напряжения на *p*-*n*-переходе, второе — падением напряжения на *n*-*n*-переходе, третье на последовательном сопротивлении R_s диода.

Внешний квантовый выход излучения измерялся с помощью калиброванного фотодиода как для случая вывода излучения через лицевую грань, так и для случая вывода излучения через все поверхности. Квантовый выход излучения через одну лицевую грань находился в интервале значений 1.3-3.5%, а общий квантовый выход излучения — в пределах 3.0-4.5% при токе 30 мА и практически не зависел от уровня легирования активной области. Достижение более высокого внешнего квантового выхода излучения ($\eta_{ext} > 1.5\%$) по сравнению с полученным в работе [4] связано не только с высоким внутренним квантовым выходом излучательной рекомбинации, но и выходом значительной части излучения за счет многократного отражения света в меза-структуре. Поскольку в качестве активной области использовался *n*-GaInAsSb, а не *p*-GaInAsSb, как в работе [4], можно ожидать существенного уменьшения доли безызлучательной рекомбинации за счет меньшей скорости ударной рекомбинации. В результате это может приводить к общему уменьшению скорости рекомбинации в тонком активном слое (толщиной *d* < 3 мкм) и к появлению рекомбинации через потенциальные ямы на n-n-гетеропереходе.

Ряд фактов указывает на то, что в исследуемых диодах может иметь место рекомбинация через квантовые состояния на n-n-гетерогранице. Большая ширина спектра излучения ($\delta = 70$ мэВ), возможно, связана с тем, что вырождение в квантовой яме для электронов на n-n-гетерогранице больше, чем в толще активной области. Независимость времени жизни неосновных носителей заряда от степени легирования активной области также свидетельствует в пользу рекомбинации через квантовые состояния на n-n-гетерогранице. Кроме того, практически скачкообразное увеличение внешнего квантового выхода излучения с ростом тока и увеличение крутизны вольт-амперной (I-U) характеристики при токе 4–8 мА



Рис. 4. Основные параметры светодиода: a — спектры четырех светодиодов, b — зависимость внешнего квантового выхода излучения η_{ext} и постоянной времени спада излучения τ от длины волны максимума спектральной полосы λ_{max} .

также может быть связано с излучательной рекомбинацией через квантовые состояния на *n*-*n*-гетерогранице.

Дальнейшие исследования светодиодов на основе GaSb/GaInAsSb/AlGaAsSb проводились в широком интервале составов, толщин активной области и концентрации носителей заряда в ней [6]. Структура светодиодов была такой же, как в работе [5] (см. рис. 2), однако подложка *n*-GaSb имела другую ориентацию — (100), при этом была так же легирована Те до концентрации носителей заряда (5–9) · 10¹⁷ см⁻³. Широкозонный эмиттер *p*-AlGaAsSb ($E_g = 1.27$ эВ) легировался германием до концентрации акцепторов 5 · 10¹⁸ см⁻³.

Состав твердого раствора Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y} в узкозонном активном слое варьировался в интервале значений 0.05 $\leq x \leq 0.24$, 0.04 $\leq y \leq 0.22$, а толщина слоя в интервале 0.4–6 мкм. При этом величина рассогласования параметров решетки подложки и слоя $\Delta a/a$ не превышала значения $(1-3) \cdot 10^{-3}$. Активный слой структуры легировался теллуром, и концентрация носителей заряда в слое варьировалась в широком интервале значений, от $1 \cdot 10^{16}$ до $2 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Меза-светодиоды диаметром 300 мкм имели точечный диаметром 40 мкм омический контакт к *p*-AlGaAsSb (Au + 5%Ge) и сеточный омический контакт к *n*-GaSb (Au + 3%Te).

Спектры излучения $P_{\lambda} = dP/d\lambda$ светодиодов при комнатной температуре (рис. 4, *a*) содержат одну полосу, для которой длина волны максимума λ_{\max} практически линейно увеличивается с увеличением параметров состава твердого раствора в активной области *x* и у. Длина волны максимума спектра излучения почти не зависит от уровня легирования активной области, но



Рис. 5. Зависимость внешнего квантового выхода излучения η_{ext} от концентрации электронов *n* в активном слое (*a*) и толщины слоя *d* (*b*). *T* = 295 K.

зависит от ее толщины и уменьшается на 0.05-0.1 мкм при увеличении толщины области от 0.4 до 5 мкм.

Внешний квантовый выход излучения η_{ext} зависит от концентрации носителей заряда *n* в активной области (рис. 5, *a*). Для всех светодиодов эта зависимость имеет колоколообразную форму с максимумом при $n \approx 1 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Зависимость внешнего квантового выхода от толщины активного слоя *d* также имела вид кривой с максимумом. Максимальная эффективность наблюдалась при d = 2-3 мкм, и она особенно резко уменьшалась (почти на порядок) при уменьшении толщины до 0.7–0.4 мкм (рис. 5, *b*). Внешний квантовый выход η_{ext} имел максимальное значение 5% для светодиодов с $\lambda_{\text{max}} = 2.0-2.2$ мкм и плавно уменьшался до 1% как для более коротковолновых ($\lambda_{\text{max}} = 1.8$ мкм), так и более длинноволновых светодиодов ($\lambda_{\text{max}} = 2.4$ мкм)

(рис. 4, b). Измерения проводились в интервале токов I = 30-300 мА, в котором величина η_{ext} максимальна и зависимость интенсивности излучения от тока линейная. Наблюдаемое резкое возрастание внешнего квантового выхода при изменении длины волны λ_{max} от 1.76 до 2.0 мкм, вероятно, связано с увеличением эффективности излучательной рекомбинации с возрастанием энергетического зазора между долинами Г и L в твердом растворе при увеличении содержания In и, как следствие, с увеличением концентрации носителей в прямой Г-долине. Дальнейшее уменьшение эффективности излучательной рекомбинации с увеличением длины волны в интервале $\lambda_{max} = 2.2 - 2.4$ мкм, вероятно, имеет комплексный характер. Одной из причин этого уменьшения может быть увеличение степени разупорядоченности твердого раствора при приближении его к области несмешиваемости. Другой причиной может быть влияние интерфейсной рекомбинации носителей на *n*-*n*-гетерогранице. В ряду светодиодов на разные длины волн по мере увеличения λ_{max} возрастают величины разрывов в зоне проводимости (ΔE_c) и валентной зоне (E_v) , и, как следствие, увеличивается глубина потенциальных ям на *n*-*n*-гетерогранице. В этом случае при наличии на *n*-*n*-гетерогранице несовершенств возможно уменьшение эффективности излучательной рекомбинации, что подтверждается экспериментальными данными по уменьшению внешнего квантового выхода излучения и увеличению разброса его значений при уменьшении толщины активной области и приближении *p*-*n*перехода к *n*-*n*-гетерогранице.

Переходные электролюминесцентные характеристики при прямоугольном импульсе тока (I = 200 мA) зависят от состава твердого раствора в активной области. Время жизни неосновных носителей заряда τ (рис. 4, b), определенное по постоянной времени спада излучения при выключении тока, а также по величине экстрагируемого заряда при переключении прямого тока на обратный, было максимально для светодиода с $\lambda_{\text{max}} = 1.8 \text{ мкм}$, при этом составляло ~ 50 нс и плавно уменьшалось на порядок (до 3–5 нс) для светодиода с $\lambda_{\text{max}} = 2.4 \text{ мкм}$.

В дальнейшем удалось получить светодиоды на основе GaSb и твердых растворов GaInAsSb, AlGaAsSb, излучающие в более длинноволновой области спектра ($\lambda_{max} = 2.5 \text{ мкм}$) вблизи границы несмешиваемости твердого раствора GaInAsSb [7]. Интерес к спонтанным источникам в этом спектральном диапазоне обусловлен созданием оптических волокон (флюоритных), для которых уже достигнут сверхнизкий уровень потерь (~ 0.025 дБ/км) на длине волны 2.5 мкм.

Светоизлучающая структура (рис. 6) создавалась методом жидкофазной эпитаксии на подложке *n*-GaSb (111)В. Активная область структуры представляла собой слой твердого раствора *n*-Ga_{0.75}In_{0.25}As_{0.22}Sb_{0.78} вблизи границы несмешиваемости, к которому с одной стороны прилегает слой *n*-GaSb ($n \approx 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³), а с другой стороны широкозонный слой *p*-AlGaAsSb ($E_g = 1.2$ эВ, $p = 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³). Активная область структуры была



Рис. 6. Зонная энергетическая диаграмма несимметричной гетероструктуры. B_0 — межзонная рекомбинация; A и B_1 — два типа интерфейсной рекомбинации: A — между уровнями на гетерогранице (A) и между уровнем на гетерогранице для электронов и уровнем притянувшихся к электронам дырок (B_1). F_e , F_h — квазиуровни Ферми для электронов и дырок. U — внешнее напряжение.

легирована теллуром до концентрации $(1-8) \cdot 10^{16}$ см⁻³, а толщина ее варьировалась в интервале 0.4–5 мкм. Из такой структуры были изготовлены меза-светодиоды (диаметром 300 мкм) с сеточным омическим контактом (Au + 5%Te) к *n*-GaSb и точечным (диаметром ~ 40 мкм) омическим контактом (Au + 5%Ge) к *p*-AlGaSbAs.

Излучательные свойства светодиодов исследовались в зависимости от толщины активной области.

Спектры излучения светодиодов с толстой активной областью (d = 5 мкм) (рис. 7, *a*, кривые 1, 1') имеют только межзонную полосу излучения (переходы В₀ на рис. 6) с длиной волны максимума $\lambda_{max} = 2.32$ мкм при 295 К и 2.12 мкм при 77 К. Излучение — неполяризованное в любом направлении распространения света. Светодиоды с тонкой активной областью (d = 0.4 мкм) (рис. 7, a, кривые 2, 2') имеют спектры электролюминесценции, смещенные в длинноволновую область на $0.15\,{\rm мкм}~({\rm при}~77~u~300\,{\rm K})$ за счет генерации излучения другой физической природы: $\lambda_{\text{max}} = 2.42 - 2.47$ мкм (295 К) и 2.17-2.21 мкм (77 К). Длинноволновая часть полосы при наблюдении в плоскости *p*-*n*-перехода имеет ТЕ-поляризацию (вектор Е электрического поля излучения параллелен плоскости *p*-*n*-перехода). Коэффициент поляризации достигает значения 0.1-0.2. В направлении, перпендикулярном плоскости *p*-*n*-перехода, излучение не поляризовано.

Это новое излучение соответствует интерфейсным переходам между уровнями для электронов и дырок на p-n-гетерогранице II типа (A на рис. 6) и между уровнем для электронов и уровнем для притянувшихся к ним дырок (B_1 на рис. 6).

Был изучен длинноволновый край фотоответа при освещении структуры со стороны *p*-AlGaAsSb (рис. 7, *b*). В образцах с тонкой и толстой активной областью

формы спектра фотоответа близки к параболическим, т. е. фототок $I_f \propto (h\nu - h\nu_f)^{0.5}$, где $h\nu_f = 0.51$ эВ при комнатной температуре и 0.58 эВ при 77 К. Такой характер фотоответа соответствует краю поглощения в слабо легированном прямозонном полупроводнике, и $h\nu_f$ соответствует ширине запрещенной зоны активной области.

В то же время спектр фотоответа I_f (рис. 7, b) структур с тонкой активной областью смещен в длинноволновую сторону за счет появления фоточувствительности при энергиях фотонов $hv < E_g$. Появление такой дополнительной фоточувствительности вызвано, вероятно, электронными переходами вблизи границы раздела *n*-GaSb-*n*-GaInAsSb.

Внешний квантовый выход излучения на границе несмешиваемости твердого раствора (рис. 8, кривая 1) при комнатной температуре возрастает почти в 5 раз с уменьшением толщины активной области от 5 до 0.4 мкм. Отметим, что толщина активной области от 5 до 0.4 мкм. Отметим, что толщина активной области становится меньше диффузионной длины дырок L = 3 мкм. Однако максимальное значение внешнего квантового выхода ($\eta_{\text{ext}} = 1\%$) остается ниже в 2–3 раза, чем в структурах с $\lambda_{\text{max}} = 2.0-2.2$ мкм [5]. При 77 К внешний квантовый выход излучения в 20–30 раз больше по сравнению с комнатной температурой.

Наиболее существенные изменения происходят со временем жизни неосновных носителей заряда (рис. 8,



Рис. 7. Спектры излучения $P_{\nu}(a)$ и фототока $I_f(b)$ структур с толстой (1, 1') и тонкой (2, 2') активными областями. T, K: 1, 2 - 295, 1', 2' - 77. d = 5 (I, I') и 0.4 мкм (2, 2').

Физика и техника полупроводников, 2005, том 39, вып. 11



Рис. 8. Зависимость внешнего квантового выхода излучения на границе несмешиваемости η_{ext} (1) и постоянной времени спада интенсивности излучения τ (2, 3) от толщины узкозонного слоя *d. T*, K: 1, 2 — 295, 3 — 77.

кривые 2, 3), оно падает почти на порядок от 10^{-8} до 10^{-9} с при уменьшении толщины активной области и приближении p-n-перехода к n-n-гетерогранице.

Все приведенные зависимости от толщины активной области указывают на существенное изменение механизма излучательной рекомбинации и доминирующую роль интерфейсной рекомбинации в структурах с тонкой активной областью. Отметим, что на границе несмешиваемости по мере роста слоя уменьшается содержание мышьяка и слой становится дефектным. Это приводит к уменьшению η_{ext} с ростом d.

В дальнейшем, в работе [8], была подробно исследована природа излучательной рекомбинации в таких гетероструктурах. Для этой цели исследовались температурные зависимости и зависимости от тока спектров электролюминесценции, квантового выхода излучения, времени жизни неосновных носителей заряда светодиодов, подобных светодиодам, рассмотренным в работах [5,6]. Кроме того, время жизни неосновных носителей заряда исследовалось в зависимости от разности ширины запрещенной зоны GaSb и узкозонного слоя GaInAsSb.

По электролюминесцентным характеристикам все диоды можно разбить на две группы: коротковолновые, с длиной волны излучения $\lambda_{\text{max}} < 2$ мкм, и длинноволновые, с $\lambda_{\text{max}} > 2$ мкм. Спектры излучения всех светодиодов при комнатной температуре (рис. 9, *a*) представляют собой полосу шириной 0.04–0.06 эВ с энергией максимума hv_{max} , близкой к E_g узкозонного слоя. Спектральное распределение излучения для диодов на длины волн 1.8, 2.0, 2.2, 2.4 мкм (0.69, 0.62, 0.56, 0.52 эВ) при T = 295 К приведено на рис. 9, *a*.

При изменении температуры от 300 до 77 К спектры излучения длинноволновых светодиодов качественно не изменяются: они остаются однополосными. В спектрах коротковолновых светодиодов при изменении температуры от 300 до 77 К четко выявляются слабые полосы С и D (рис. 9, b). Энергии максимумов полос С и D меньше E_g соответственно на 20 и 80 мэВ, а интенсивность полос существенно зависит от величины тока. При малых токах превалирует излучение более длинноволновых полос D и C (рис. 9, c). При увеличении тока интенсивность излучения в этих полосах достигает насыщения (полоса C) или даже несколько уменьшается после насыщения (полоса D), в то время как зависимость интенсивности излучения в коротковолновой полосе от тока превращается из сверхлинейной в линейную (полоса В). С ростом температуры увеличивается



Рис. 9. Спектры излучения четырех светодиодов GaSb/GaInAsSb/AlGaAsSb на длины волн 1.8–2.4 мкм (1–4) при 295 К (*a*) и 77 К (*b*) и зависимости интенсивности полос *B*, *C* и *D* (P_B , P_C , P_D) светодиода на длину волны 1.8 мкм от тока при 77 К (*c*).

доля полосы B, и при комнатной температуре она преобладает даже при малых токах.

Температурные зависимости энергий максимума полос излучения в коротковолновых и длинноволновых светодиодах принципиально различны. Во всех коротковолновых светодиодах $dhv_{\rm max}/dT \approx dE_g/dT$ для всех полос.

Энергетическое положение и форма полосы В характерны для межзонной излучательной рекомбинации с учетом вырождения электронов. Полосы С и D имеют черты, характерные для рекомбинации через двухзарядный акцептор. Для коротковолновой полосы С разность $E_g - hv_{\text{max}}$ близка к энергии ионизации простого акцептора, а для полосы D в ~ 4 раза больше, как должно быть для двухзарядного акцептора. В коротковолновых светодиодах при температурах, близких к 77 К, рекомбинация неравновесных носителей в основном является излучательной и происходит за счет как межзонных переходов, так и переходов на уровни природных двухзарядных акцепторов, в то время как при T > 200 K наравне с межзонной излучательной рекомбинацией существенную роль начинает играть безызлучательная оже-рекомбинация. В полупроводниках п-типа проводимости наиболее вероятным является оже-процесс, при котором неосновная дырка рекомбинирует с электроном, передавая выделившуюся энергию другому электрону зоны проводимости (СНСС-процесс).

Внешний квантовый выход излучения имеет максимальное значение (до 6%) в светодиодах на длины волн 2.0–2.2 мкм и уменьшается до 1% как в более коротковолновых ($\lambda_{max} = 1.8$ мкм), так и в более длинноволновых светодиодах ($\lambda_{max} = 2.4$ мкм). С ростом температуры внешний квантовый выход излучения при фиксированном токе (30 мА) уменьшается во всех светодиодах (рис. 10, *a*). В интервале температур 77–150 К внешний квантовый выход слабо зависит от температуры, а при более высоких температурах сильно, $\eta_{\text{ехt}} \propto T^{-7/2}$.

Были вычислены излучательное (τ_r) и безызлучательное (τ_a) времена жизни неосновных носителей заряда при межзонной рекомбинации. Для вычисления τ_r была выбрана формула, полученная авторами [9] с учетом непараболичности энергетических зон при спинорбитальном расщеплении валентной зоны,

$$\tau_r = \left[\left(\frac{2\pi}{m_c k T} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\varepsilon_\infty} E_g^2}{c^3} \times \frac{e^2 h}{m_c} \frac{E_g + \Delta}{3E_g + 2\Delta} \frac{\mu_h^{3/2} + \mu_l^{3/2}}{m_h^{3/2} + m_c^{3/2}} \right]^{-1} n^{-1}, \quad (2)$$

где

$$rac{1}{\mu_l} = rac{1}{m_l} + rac{1}{m_c}, \qquad rac{1}{\mu_h} = rac{1}{m_h} + rac{1}{m_c}$$

 m_c, m_l, m_h — эффективные массы электрона, легкой и тяжелой дырок соответственно, ε_{∞} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, c — скорость света, Δ — величина спин-орбитального расщепления валентной зоны.



Рис. 10. Температурные зависимости внешнего квантового выхода излучения светодиодов (*a*) и времени жизни носителей заряда (*b*). *a, b*: 1–4 соответствуют светодиодам со спектрами (1–4) на рис. 9. *b*: штриховые кривые — расчет τ_r (5), τ_a (6), τ_{ra} (7). *c* — зависимости времени жизни носителей заряда от разности ширины запрещенной зоны GaSb и узкозонного слоя GaInAsSb ΔE_g при 77 (1), 295 K (2) и концентрации электронов в узкозонном слое ~ 10^{17} см⁻³.

Температурная зависимость τ_r для коротковолнового светодиода, рассчитанная по формуле (2), показана на рис. 10, *b* (кривая 5). При температуре 77 К рассчитанное значение τ_r больше экспериментального только на ~ 20%. С ростом температуры рассчитанное τ_r увеличивается как $T^{3/2}$, а экспериментальное существенно

Физика и техника полупроводников, 2005, том 39, вып. 11

слабее, что свидетельствует о включении других каналов рекомбинации с повышением температуры.

Для вычисления безызлучательного времени жизни дырки в этом процессе была выбрана формула для ожепроцесса СНСС Битти и Ландсберга [10–12]

$$\tau_{a} = \left[\frac{8\sqrt{2}\pi^{5/2}e^{4}h^{3}|F_{1}\cdot F_{2}|^{2}\exp\left(-\frac{\mu}{1+\mu}\frac{E_{g}}{kT}\right)}{\varepsilon^{2}m_{c}^{1/2}m_{h}^{3/2}(kTE_{g})^{3/2}(1+\mu)^{1/2}(1+2\mu)}\right]^{-1}n^{-2},$$
(3)

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

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

$$F_1 \cdot F_2|^2 = \left(1 + \frac{m_h}{m_c}\right) \frac{\mu(1-\mu)}{1+3\mu+2\mu^2}.$$
 (4)

Теории Битти и Ландсберга было отдано предпочтение по сравнению с более строгой теорией работы [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 излучаемом кристалле, сильно компенсированном, с большими электрическими полями, вдоль которых импульс может не сохраняться. Более строгая теория [9] дает величину $|F_1 \cdot F_2|^2$, в E_g/kT меньшую, и величину τ_a , на порядок бо́льшую, чем в теории Битти и Ландсберга [10].

Температурная зависимость τ_a для коротковолнового светодиода, рассчитанная по формуле (3), показана на рис. 10, *b* (кривая *6*), $\tau_a \propto T^{-3/2}$.

При температуре 300 К рассчитанное τ_a больше экспериментального в ~ 1.5 раза и меньше рассчитанного излучательного времени τ_r в ~ 2 раза. С уменьшением температуры τ_a сильно увеличивается. Результирующее время $\tau_{ra} = \tau_a \tau_r / (\tau_a + \tau_r)$ (рис. 10, *b*, кривая 7) больше экспериментального τ только на 10–25%, поэтому можно считать, что для коротковолновых светодиодов при низких температурах преобладает излучательная рекомбинация. При комнатной температуре, когда преобладает оже-рекомбинация, внутренний квантовый выход излучения $\eta_{in} \propto T^{-3}$, так как $\tau_a / \tau_r \propto T^{-3}$.

Для коротковолновых светодиодов рассчитанный внутренний квантовый выход $\eta_{ra} = \tau_{ra}/\tau_r$ 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 K) (рис. 10, *a*). Вероятно, экспериментальная величина внешнего квантового выхода значительно меньше величины расчетного внутреннего квантового выхода главным образом изза поглощения излучения в кристалле. Имеются еще некоторые возможные каналы безызлучательной рекомбинации. Вблизи 300 К некоторое влияние на внешний квантовый выход может оказать безызлучательная рекомбинация через L-долину зоны проводимости из-за малого энергетического зазора (100 мэВ) между Г- и L-долинами.

Физика и техника полупроводников, 2005, том 39, вып. 11

Кроме того, интерфейсная рекомбинация на n-n-гетерогранице может дать некоторый вклад в рекомбинацию.

В длинноволновых светодиодах внешний квантовый выход излучения при 77 К составляет 20–30%, что с учетом поглощения излучения в кристалле соответствует преобладанию излучательной рекомбинации. При комнатной температуре внешний квантовый выход на порядок меньше, чем при 77 К, и соответственно время жизни неосновных носителей заряда контролируется безызлучательным процессом.

Согласно выражению (2), 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 (3), при 300 К должно уменьшаться в 2 раза. Однако экспериментально время жизни τ не увеличивается, а уменьшается в 2.5–5 раз при уменьшении E_g от 0.68 до 0.53 эВ. Это позволяет заключить, что кроме межзонной объемной рекомбинации в длинноволновых светодиодах имеется рекомбинация на гетерогранице.

Поскольку время жизни неосновных носителей заряда должно зависеть от величины заряда на гетерогранице, была построена зависимость экспериментального времени жизни τ от ΔE_g — разности ширин запрещенных зон GaSb и GaInAsSb (рис. 10, *c*). Величина ΔE_g линейно связана с величиной разрыва края зоны проводимости ΔE_c на *n*-*n*-границе, а объемный заряд на этой границе $N \propto \sqrt{\Delta E_c}$. Поэтому излучательное время жизни должно быть обратно пропорционально $\sqrt{\Delta E_g}$, что и наблюдается для экспериментального τ при 77 K (рис. 10, *c*, кривая *I*). В то же время при комнатной температуре $\tau \propto (\Delta E_g)^{-1}$, что вполне возможно для безызлучательного процесса СНСС на гетерогранице (рис. 10, *c*, кривая 2).

В дальнейшем исследовалось влияние разрыва зон на гетеропереходе II типа n-GaSb/n-GaInAsSb на эффективность излучательной рекомбинации в светодиодах на основе n-GaInAsSb [13]. Исследовались три типа одиночных гетероструктур (вставка на рис. 11) на основе твердого раствора Ga_{0.79}In_{0.21}As_{0.19}Sb_{0.81} $(E_g = 530 \text{ мэВ}, T = 300 \text{ K})$. В структуре типа 1 узкозонный слой n-GaInAsSb был заключен между подложкой *n*-GaSb: Te $(E_g = 726 \text{ мэB}, n = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3})$ и широкозонным эмиттером *p*-Al_{0.34}Ga_{0.66}As_{0.02}Sb_{0.98}: Ge $(E_g = 1.27$ эВ, $p = 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³). Структуры типов 2 и 3 отличались от структуры 1 тем, что между подложкой и узкозонным слоем n-Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y} вводился промежуточный слой n-Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}, в котором содержание индия составляло x = 0.10 и 0.15 соответственно. Активный и промежуточный слои структуры были легированы теллуром до концентрации электронов $8 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \, \text{см}^{-3}$. Толщина узкозонного слоя составляла 1.5 мкм, промежуточного 2.0 мкм, эмиттерного 2.5 мкм. Величина рассогласования параметров решетки подложки и слоев не превышала $\Delta a/a = 5 \cdot 10^{-4}$. Из таких структур изготавливались меза-светодиоды (диаметром 300 мкм) с сеточным контактом к подложке



Рис. 11. Токовые зависимости выходной оптической мощности светодиодов трех типов (1-3) при T = 77 (штриховые кривые) и 300 К (сплошные кривые). На вставке — энергетические зонные диаграммы исследованных гетероструктур 1–3 с различной величиной гетеробарьеров *n*-GaSb/*n*-GaInAsSb на границе с активной областью: 1 — 100%, 2 — 54%, 3 — 27% от первоначальной величины.

n-GaSb (Au + 3%Te) и точечным (диаметром 40 мкм) к *p*-AlGaAsSb (Au + 5%Ge). Площадь *p*-*n*-перехода составляла $3 \cdot 10^{-3}$ см².

Токовые зависимости оптической мощности (рис. 11) подобны для трех типов структур. Во всем диапазоне токов и температуры наибольшую оптическую мощность имели структуры типа 2, наименьшую — структуры типа 1. Квантовый выход излучения η_{ext} (рис. 12, *a*) для всех типов структур сначала незначительно возрастал при увеличении температуры в интервале T = 77-110 К на 5–10%, а затем начинал резко уменьшаться. Вблизи комнатной температуры квантовый выход уменьшался.

Наименьший квантовый выход наблюдался в структурах без промежуточного слоя (тип 1), а наибольший в структурах с промежуточным слоем с x = 0.10 (тип 2).

Температурная зависимость времени жизни неосновных носителей заряда (рис. 12, b) имела максимум при T = 220 К. Температурная зависимость времени жизни для структур с промежуточным слоем более пологая, чем для структур без промежуточного слоя. Температура, при которой время жизни максимально, зависела от типа структуры. Время жизни становится одинаковым для структур типа 1 и 2 при 130 К, а для структур типа 1 и 3 при 190 К. При комнатной температуре в структур-

рах с промежуточным слоем время жизни меньше на 10–15%, чем в структурах без промежуточного слоя.

Излучательные характеристики исследованных светодиодов имеют общие черты, которые следует связать с рекомбинацией в объеме активной области, подобной для гетероструктур трех типов. Различие излучательных характеристик светодиодов связано с различиями их энергетических зонных диаграмм. Твердый раствор Ga_{0.75}In_{0.21}As_{0.19}Sb_{0.81} образует с подложкой *n*-GaSb смещенный гетеропереход (II типа), разрывы зоны проводимости ΔE_c и валентной зоны ΔE_v одного знака и составляют 370 и 170 мэВ [14]. Наращивание промежуточного слоя GaIn_xAsSb с x = 0.10 ($E_g = 630$ мэB) делит барьер на *n*-*n*-гетерогранице в соотношении $\Delta E_{c1}/\Delta E_{c2} = (170/200)$ мэВ [14]. Наращивание промежуточного слоя с x = 0.15 ($E_g = 570$ мэВ) делает это соотношение равным $\Delta E_{c1}/\Delta E_{c2} = (270/100)$ мэВ [14]. Введение промежуточного слоя приводит к уменьшению глубины потенциальных ям на *n*-*n*-гетерогранице с активной областью и уменьшению роли излучательной и безызлучательной рекомбинации на ней. Излучательное время жизни неосновных носителей заряда при рекомбинации в области гетерограницы пропорционально поверхностной плотности заряда и связано с величиной разрыва зон соотношением $\tau \propto (\Delta E_c)^{-1/2}$. Повышение температуры приводит к активизации безызлучательной рекомбинации как в объеме, так и в области гетерогра-



Рис. 12. Температурные зависимости внешнего квантового выхода излучения $\eta_{\text{ext}}(a)$ и времени жизни неосновных носителей заряда τ (b) при импульсном токе 100 мА для структур 1, 2, 3 (рис. 11).

Физика и техника полупроводников, 2005, том 39, вып. 11

ницы. С увеличением ΔE_c эффективность излучательного процесса уменьшается за счет ускорения безызлучательного оже-процесса, поэтому структуры без промежуточных слоев имеют большие времена жизни и меньшую эффективность при комнатной температуре (рис. 12). Как следует из эксперимента, рекомбинация носителей заряда в области *n*-*n*-гетероперехода оказывает прямое влияние на эффективность излучательной оже-рекомбинации в светодиодах на основе п-GaInAsSb. Влияние *n*-*n*-гетерограницы наблюдалось во всем исследованном диапазоне температур (77–300 К) и токов накачки (I < 6 A) и проявлялось в соотношении эффективности каналов излучательной и безызлучательной рекомбинации. Введение промежуточного слоя ($\Delta E_c/E_g = 40\%$) позволило увеличить внешний квантовый выход излучения в 1.5-2 раза по сравнению с квантовым выходом структур без промежуточного слоя.

Таким образом, были созданы и исследованы светодиоды для спектрального диапазона 1.6-2.5 мкм с пониженным потенциальным барьером на *n*-*n*-границе активной области. Более низкий энергетический ограничивающий барьер представлял собой *n*-*n*-гетеропереход II типа. Светодиоды такой конструкции имели при комнатной температуре внешний квантовый выход до 5-6% в импульсном режиме. Кроме того, исследование этих светодиодов позволило изучать свойства *n*-*n*-гетероперехода II типа для системы GaSb/GaInAsSb. При этом показано, что имеется оптимальное значение разрыва в зоне проводимости ΔE_c , при котором внешний квантовый выход максимален. Оно составляет для данных светодиодов величину 200 мэВ. Для нас представляло большой интерес сравнить разработанные конструкции несимметричных светодиодов с *n-n*-гетеропереходом II типа с симметричной конструкцией светодиодов, не имеющих гетероперехода II типа.

Светодиоды на основе симметричной структуры AlGaAsSb/GaInAsSb/AlGaAsSb на длины волн 1.94, 2.2 и 2.35 мкм

В работе [15] выполнено сравнительное исследование конструкции двух типов светодиодов на основе симметричной и несимметричной гетероструктур. Светодиоды излучали на длине волны $\lambda_{max} = 2.2$ мкм. Измерения проводились в квазинепрерывном (СW) режиме при комнатной температуре. Цель работы заключалась в создании мощных светодиодов на эту длину волны для измерения спектров поглощения азотсодержащих молекул (N₂O, NO₂, NH₃). Конструкции таких светодиодов представлены на рис. 13.

Светодиоды выращивались методом жидкофазной эпитаксии на подложке *n*-GaSb (100). Гетероструктура первого типа (симметричная, S) состояла из четырех эпитаксиальных слоев. Активный слой *n*-GaInAsSb был заключен между двумя широкозонными эмиттерами *n*- и *p*-AlGaAsSb (толщиной 2.5 мкм). Сильно



Рис. 13. Схема исследованных светодиодных двойных гетероструктур: S — симметричной, NS — несимметричной.

легированный слой *p*-GaSb толщиной 0.5 мкм наращивался сверху для создания низкоомного контакта. Активный слой GaInAsSb характеризовался содержанием индия x = 16% ($E_g = 0.57$ эВ) и был легирован Те до концентрации $(1-2) \cdot 10^{17}$ см⁻³. Широкозонные ограничивающие слои AlGaAsSb с содержанием Al 50% ($E_g = 1.11$ эВ) легировались Те и Ge до концентрации $(2-4) \cdot 10^{18}$ и $(6-8) \cdot 10^{18}$ см⁻³ для слоев *n*- и *p*-типа соответственно. Все слои были согласованы по периоду решетки с подложкой GaSb. Структура второго типа (несимметричная, NS) отличалась отсутствием слоя *n*-AlGaAsSb.

Исследовались круглые меза-диоды, полученные с помощью фотолитографии и глубокого травления в глубь подложки. Диаметр мезы (300 мкм) определял площадь излучаемой поверхности ($7 \cdot 10^{-4}$ см²). Кристалл одиночного светодиода имел в основании форму квадрата с длиной сторон 500 мкм. Полупроводниковый кристалл монтировался на стандартный корпус TO-18. На корпус TO-18 помещался также параболический отражатель, что позволяло сколлимировать излучение светодиода в угле (10-12)°. Полные размеры светодиода — 9 мм в диаметре и 5.5 мм в длину.

Вольт-амперные характеристики двух типов структур отличались друг от друга напряжением отсечки, которое составляло 0.27 В для структуры S и 0.23 В для струк-

туры NS. Последовательные сопротивления для обеих структур находились в пределах 1.3–1.4 Ом.

Как для структуры S, так и для структуры NS спектр спонтанного излучения имел типичный для инфракрасных диодов вид с характерным температурным уширением.

Излучение наблюдалось при прямом смещении, когда величина тока превышала 5 мА. Резкий подъем мощности наблюдался для токов инжекции выше 10 мА.

Спектр симметричной структуры S при комнатной температуре состоял из одиночной полосы, при токе 120 мА имел максимум на длине волны $\lambda_{max} = 2.173$ мкм (0.571 эВ) и ширину спектра на половине высоты 0.23 мкм (0.060 эВ). Спектр излучения несимметричной структуры NS при комнатной температуре и том же токе 120 мА имел максимум, смещенный на 0.02 мкм в длинноволновую сторону по сравнению с максимумом симметричной структуры, и ширину спектра 0.28 мкм (0.074 эВ). При охлаждении до 77 К максимум спектра структуры S смещался в коротковолновую сторону до $\lambda_{\text{max}} = 1.989$ мкм (0.623 эВ) со средней скоростью 0.82 нм/К, а ширина спектра излучения уменьшалась до 0.07 мкм (0.022 эВ). Максимум спектра структуры NS при охлаждении до 77 К смещался в коротковолновую сторону до 1.997 мкм (0.621 эВ). Спектр излучения структуры NS характеризовался большой шириной и при азотной температуре — 0.105 мкм (0.033 эВ). Следует отметить, что общий температурный сдвиг максимума спектра излучения для обоих типов диодов оказался меньше расчетного температурного изменения ширины запрещенной зоны. Ослабление температурной зависимости энергии максимума спектра излучения характерно для межзонной излучательной рекомбинации, при которой энергия максимума больше, чем Eg, на величину $\sim kT$. Превышение ширины спектра излучения над величиной 1.5kT, соответствующей больцмановскому распределению носителей заряда, объясняется сильным легированием активной области донорами. Для обеих структур положение максимума излучения слабо зависело от величины инжекционного тока. Сдвиг наблюдался в длинноволновую сторону со средней скоростью 0.05 нм/мА.

Токовая зависимость выходной оптической мощности представлена на рис. 14. Оптическая мощность P нарастала во всем диапазоне токов для обеих структур и может быть описана степенной зависимостью $P \propto I^m$. Для симметричной структуры на начальном участке токов до 90 мА $P \propto I$ и переходит в $P \propto I^{0.87}$ при больших токах накачки. Для несимметричной структуры NS соответствующие значения *m* имели величину ~ 0.93 и 0.76 для малых и больших токов соответственно. Для светодиодов типа S зависимость характеризовалась большей выходной мощностью во всем диапазоне токов. Максимальная мощность 1.7 мВт в квазинепрерывном режиме была достигнута при инжекционном токе 120 мА (имеются в виду импульсные значения мощности излучения и тока). При бо́льших величинах тока происходило насыщение ватт-амперной характеристики из-за нагрева светодиода. Симметричные светодиоды S имели бо́льшие выходные мощности по сравнению с несимметричными светодиодами NS во всем исследованном интервале токов. Симметричные светодиодные гетероструктуры S исследовались более подробно. В частности, изучались зависимости выходной мощности от тока при различных толщинах активной области d (рис. 14, b). Максимальная оптическая мощность достигалась при толщинах



Рис. 14. Токовые зависимости выходной оптической мощности светодиодов на основе двойных гетероструктур при питании током в виде меандра с частотой 512 Гц. a — светодиоды на основе симметричной (S) и несимметричной (NS) двойных гетероструктур с толщиной активной области 0.8 мкм. b — светодиоды на основе симметричной (S) гетероструктуры при различных толщинах активной области d = 0.5 (1), 0.7 (2), 1.2 (3), 16 мкм (4). T = 300 К. $\lambda_{max} = 2.18$ мкм.

Физика и техника полупроводников, 2005, том 39, вып. 11

активной области 0.7 мкм, увеличение и уменьшение толщины приводило к падению выходной мощности. Оптимальная толщина активной области оказалась значительно меньше диффузионной длины неравновесных носителей (~ 2 мкм) в твердых растворах GaInAsSb. Это означает, что их распределение внутри активной области не зависит от координаты, перпендикулярной плоскости p-n-перехода.

Таким образом, по спектральным и мощностным отличиям симметричная полупроводниковая гетероструктура GaAlAsSb/GaInAsSb/GaAlAsSb, характеризующаяся наличием разрывов зон проводимости, сравнимых с шириной запрещенной зоны активной области, оказывается наиболее привлекательной для достижения максимальной спектральной плотности излучения. Этот параметр оказался исключительно важным для практических приложений данного класса инфракрасных светодиодов в спектроскопии.

На основе симметричных гетероструктур были созданы светодиоды для влагометрии на длину волны 1.94 мкм [16] и для измерения содержания метана на длину волны 2.35 мкм [17]. Внешний квантовый выход излучения этих приборов больше, чем несимметричных приборов [6] на эти длины волн, в 1.8 и 1.4 раз соответственно.

Светодиоды на длину волны 1.94 мкм [16], так же как и рассмотренные в работе [15] светодиоды на длину волны 2.2 мкм, изготавливались методом жидкофазной эпитаксии на подложке n-GaSb (100). Для светодиодов на длину волны 1.35 мкм [17] использовались подложки GaSb (100) *п*- и *р*-типа проводимости, при этом создавались три варианта гетероструктур (a, b, c), зонные энергетические диаграммы которых представлены на рис. 15. Эти структуры не содержат гетеропереход II типа GaSb/GaInAsSb и различаются характеристиками эмиттерных слоев. Активная область всех рассматриваемых симметричных структур с содержанием In 8 и 21% имела п-тип проводимости за счет легирования Те до концентрации $(1-2) \cdot 10^{17} \, \mathrm{cm}^{-3}$. При этом использовалась оптимальная толщина активной области ~ 0.6 мкм [15]. Широкозонные ограничительные слои. выращенные на подложках GaSb n- и p-типа в структурах a, b, представленных на рис. 15, содержали Al 50% $(E_g = 1.11 \, \mathrm{sB})$ и легировались Те и Ge до концентрации носителей $(2-4) \cdot 10^{18}$ и $(6-8) \cdot 10^{18}$ см⁻³ для слоев *n*и р-типа соответственно. В структуре с содержание АІ в эмиттерных областях было сниженно до 34% $(E_g = 1.0 \, \mathrm{sB}).$

Монтирование полупроводниковых кристаллов в излучающие свет приборы осуществлялось таким же образом, как в работе [15].

Вольт-амперные характеристики светодиодов имели диодный вид с напряжением отсечки 0.50 В при комнатной температуре и 0.75 В при азотной температуре. Обратный ток утечки составлял 0.8 мА при напряжении 1 В. Последовательное сопротивление при прямом смещении не превышало 2.4 Ом.



Рис. 15. Зонные энергетические диаграммы светодиодных гетероструктур 3 типов на длину волны $\lambda_{\text{max}} = 2.35$ мкм. Структуры *a* и *b* в эмиттерных слоях содержат 50% Al, гетероструктура *c* — 34% Al. *z* — координата в направлении роста слоев.

На рис. 16 представлен спектр излучения светодиода на длину волны 1.94 мкм в квазинепрерывном режиме при комнатной температуре и спектр этого же излучения, но прошедшего через слой воды толщиной 5 мкм. Ширина спектра излучения 0.12 мкм, а полоса поглощения воды 0.03 мкм. Ток инжекции 50 мА. На рис. 17 (кривая 1) приведен спектр излучения светодиода на 2.35 мкм при непрерывном режиме питания, токе инжекции 50 мА и комнатной температуре. Ширина спектра излучения 0.22 мкм. Спектр поглощения излучения светодиода метаном при атмосферном давлении, записаный в тех же условиях, представлен кривой 2.

В результате использования оптимальных значений концентрации носителей заряда и толщины активной области, полученных в работе [6], а также других возможностей оптимизации структуры для ее практического применения достигнуты более высокие значения внешнего квантового выхода светодиодов на длины волн 1.94 и 2.35 мкм. При этом достигнута непрерывная оптическая мощность 3.7 мВт и пиковая мощность 90 мВт при комнатной температуре.

Исследования светодиодов трех конструкций, излучающих в области 2.35 мкм (рис. 15), позволили выявить зависимость мощностных характеристик от параметров



Рис. 16. Спектр излучения светодиода на длину волны 1.94 мкм в квазинепрерывном режиме питания (CW) током с амплитудой 50 мА при комнатной температуре (штриховая кривая) и спектр того же излучения после прохождения через слой воды толщиной 5 мкм (сплошная кривая). Частота следования импульсов тока — 512 Гц, скважность — 2.

эмиттерных слоев (рис. 18). Введение дополнительного широкозонного эмиттера AlGaAsSb с двух сторон от активной области (симметричная структура) привело к увеличению внешнего квантового выхода излучения от 1.25% (несимметричная структура с гетерограницей ІІ типа [6]) до 1.75% (рис. 15, структурас) [17]. Дальшейшее повышение высоты гетеробарьеров (рис. 15, структуры a и b) усилило эффективность канала излучателей рекомбинации до 2-2.5%. При этом структуры, выращенные на подложке *n*-типа (рис. 15, структураb) оказались более эффективными, чем структуры, выращенные на подложке *р*-типа (рис. 15, структура*а*). Кривая 1 на рис. 18 соответствует структуре b (рис. 15). Однако для всех структур, рассмотренных в работе [17], смена сверхлинейной токовой зависимости оптической мощности (m > 1) на сублинейную (m < 1) свидетельствовала о существенном усилении безызлучательных потерь с ростом инжекционного тока. В первую очередь уменьшение эффективности излучательной рекомбинации следует связать с перегревом активной области за счет как возросшего теплового сопротивления для оттока тепла на подложку через четырехкомпонентный твердый раствор, так и увеличения инжекции горячих носителей. Кроме того, сильное легирование эмиттеров способствует усилению туннельных токов утечки и уменьшает плотность прямого инжекционного тока в активную область. Наиболее привлекательной для достижения максимальной спектральной плотности мощности излучения оказывается симметричная полупроводниковая гетероструктура AlGaAsSb/GaInAsSb/AlGaAsSb типа b (рис. 15). Именно наличие больших разрывов зоны проводимости, превышающих ширину запрещенной зоны активной области, оказывается наиболее важным для создания инфракрасных светодиодов. Для комнатной температуры в области волны 2.3 мкм достигнута амплитудная оптическая мощность 1.2 мВ в СW режиме и показана перспективность использования светодиодов для детектирования молекул углеводородов методами спектроскопии поглощения.

4. Мощные светодиоды, излучающие в области длин волн 1.9–2.1 мкм

Дальнейшее усовершенствование светодиодов на основе гетероструктур GaInAsSb/AlGaAsSb, излучающих в области 1.9–2.1 мкм, было связано с повышением их оптической мощности за счет более эффективного отвода тепла и уменьшения сопротивления контактов, что позволило увеличить внешний квантовый выход излучения и интервал токов, в котором интенсивность излучения пропорциональна току [18]. Конструкция такого светодиода, представленная на рис. 19, является



Рис. 17. Спектр излучения светодиода на длину волны 2.35 мкм при квазинепрерывном режиме питания током с амплитудой 50 мА и комнатной температуре (1) и спектр того же излучения, прошедшего через кювету длиной 2.5 см с метаном при атмосферном давлении (2). Положение и относительная интенсивность линий поглощения метана приведены в верхней части рисунка. Частота следования импульсов тока — 512 Гц, скважность — 2.

а

известной конструкцией "flip-chip". Вначале с помощью фотолитографии с глубоким травлением в подложку из выращенных эпитаксиальных структур создаются круглые меза-диоды. Контакты наносятся на диодную структуру таким образом, чтобы *n*- и *p*-контакты находились на одной поверхности. Вид светодиода со стороны контактных площадок показан на рис. 19, *b*. Для электрического подключения контактов служила кремниевая пластина, обладающая высокой теплопроводностью. На эту пластину методом фотолитографии были нанесены контактные слои, к которым подпаивались контактные слои светодиода путем совмещения и последующего нагревания. Свет из активной области выходит, как показано стрелками на рис. 19, *a*, через подложку, совершенно не заслоенную контактом.

На наружную поверхность светодиода наносился эпоксидный компаунд в виде линзы высотой 2–4 мм, обеспечивающей расходимость потока излучения на половине максимальной интенсивности 16–20°.

Исследуемые структуры светодиодов изготавливались методом жидкофазной эпитаксии и представляли собой гетероструктуры GaInAsSb/AlGaAsSb, выращенные на подложке *n*-GaSb (100), легированной Те до концентрации свободных электронов (8-9) · 10¹⁷ см⁻³. Светодиоды имели структуру (рис. 19, *a*), в которой узкозонный активный слой был заключен между широкозонными эмиттерами. Преимущество структуры светодиодов с двумя широкозонными эмиттерами показно в работе [15]. Все выращенные слои изопериодичны с под-



Рис. 18. Зависимости импульсной оптической мощности от амплитуды тока при T = 300 К. (1-3) — соответственно структуры *a*, *b*, *c* (рис. 15). Частота следования импульсов 500 Гц, скважность 2.

p-GaSb n-GaInAsSb n-AlGaAsSb n-GaSb 1 mm b 1 mm b

Рис. 19. Оптимизированная конструкция светодиода для получения максимальной оптической мощности: *a* — расположение слоев структуры, *b* — вид со стороны контактных площадок. Стрелками показано направление выхода излучения из структуры.

ложкой. Величина рассогласования параметров решетки подложки и узкозонного слоя $\Delta a/a = (8-9) \cdot 10^{-4}$. а подложки и широкозонного слоя $\Delta a/a = 1.3 \cdot 10^{-3}$. Узкозонный слой состава $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ с $x \approx 0.1$, $y \approx 0.08$ легировался Те до концентрации свободных электронов $(7-8) \cdot 10^{16}$ см⁻³. Толщина узкозонного слоя — 2 мкм. Широкозонные слои выращивались с большим содержанием Al, чем в широкозонных слоях светодиодов, исследованных в упомянутых ранее работах [6,8,15,16], и имели состав Al_{0.64}Ga_{0.36}As_{0.44}Sb_{0.56}. Широкозонный п-слой легировался Те до концентрации свободных электронов 6 · 10¹⁷ см⁻³. Широкозонный *p*-слой легировался Ge до концентрации свободных дырок $\sim 10^{18}$ см⁻³. Толщина *n*-слоя — 1.5 мкм, толщина р-слоя — 1.7 мкм. С целью создания низкоомного контакта широкозонный *p*-слой покрыт слоем *p*⁺-GaSb с большой концентрацией свободных дырок в нем, $\sim 10^{19}\,{
m cm^{-3}};$ толщина этого слоя ~ 3 мкм.

Расчетное значение ширины запрещенной зоны при комнатной температуре в узкозонной области $E_g \approx 0.64$ эВ, а в широкозонной области $E_g = 1.23$ эВ.

Спектры излучения изготовленных таким образом светодиодов при комнатной температуре содержали одну полосу (рис. 20). Длина волны излучения в максимуме практически линейно зависела от состава твердого раствора в активной области и изменялась от 1.9 до 2.1 мкм. Ширина полосы излучения имела величину 0.17 мкм при токе 50 мА и 0.18 мкм при токе 200 мА.



Рис. 20. Спектр излучения светодиода Е-41 № 21 при питании импульсным током амплитудой 100 мА со скважностью 2, частотой следования 400 Гц при комнатной температуре.



Рис. 21. Зависимость импульсной мощности излучения светодиода Е-41 № 21 от тока при скважности 2, частоте следования 400 Гц при комнатной температуре.

С увеличением тока от 50 до 200 мА максимум полосы излучения смещался в длинноволновую сторону на 0.015–0.017 мкм.

Зависимости импульсной оптической мощности излучения от тока при скважности импульсов 2 и частоте следования 400 Гц для исследованных светодиодов представлены на рис. 21. Максимальная величина оптической мощности 4.6 мВт получена при токе 200 мА. В интервале токов 50–200 мА зависимость P(I) практически линейна. При больших токах измерения проводились в импульсном режиме питания (рис. 22), но длительности импульса ограничивались микросекундами. Как видно, в этом случае зависимость P(I) имеет практически линейный характер до токов ~ 520 мА. Затем зависимость переходит в сублинейную при всех трех длительностях импульса, представленных на рисунке, $\tau_p = 5$, 10, 20 мкс. Максимальная достигнутая пиковая мощность излучения — 190 мВт при токе 1.4 А при длительности импульса 5 мкс и частоте следования 1 кГц. Внешний квантовый выход исследованных светодиодов имел при комнатной температуре значение ~ 4%.

Измерение вольт-амперных характеристик показало, что светодиоды имеют напряжение отсечки 0.5 В и последовательное сопротивление 2.2–2.8 Ом при комнатной температуре.

Таким образом, удалось достичь большой оптической мощности светодиодов в области длин волн 1.8-2.2 мкм. По сравнению со светодиодами, изотовленными нами ранее, эти приборы имеют два усовершенствования. Во-первых, они имеют более широкозонные эмиттеры с содержанием Al ~ 64%, что является рекордным для слоев AlGaAsSb, полученных методом жидкофазной эпитаксии, и, во-вторых, конструкция этих светодиодов позволяет расположить активную область ближе к отволящему тепло корпусу прибора и выводить излучение через подложку, не заслоненную контактом. Значения последовательного сопротивления в светодиодах показывают, что, несмотря на увеличение ширины запрещенной зоны эмиттерных слоев, применение сильно легиро-



Рис. 22. Зависимость импульсной мощности излучения светодиода E-41 № 21 от тока при комнатной температуре, частоте следования импульсов 1 кГц и длительности импульсов τ_p , мкс: I - 5, 2 - 10, 3 - 20.

Физика и техника полупроводников, 2005, том 39, вып. 11

ванного *p*⁺-слоя в приконтактной области оказалось достаточным, чтобы последовательное сопротивление не возросло по сравнению с его величиной в ранее изготовленных светодиодах [16]. Тем не менее нагрев током активной области исследованных светодиодов заметен, поскольку спектральная полоса смещается на 10% своей ширины в длинноволновую структуру при увеличении тока от 50 до 200 мА в квазинепрерывном режиме при скважности импульсов 2. Однако нагрев этот не очень большой, так как зависимость мощности от тока остается практически линейной (рис. 21). Линейность сохраняется и при увеличении тока до ~ 520 мА в импульсном режиме при использовании микросекундных импульсов со скважностью ≥ 50 (рис. 22). Появление сублинейной зависимости P(I) при дальнейшем увеличении тока может быть вызвано двумя причинами — нагревом активной области и увеличением потерь тока за счет оже-рекомбинации. Если зависимость P(I) представить в степенном виде, $P \propto I^m$, то в случае, когда сублинейность определяется оже-рекомбинацией, т должно быть равно 2/3. Анализ показал, что в импульсном режиме при I > 0.520 А: при $\tau_p = 5$ мкс m = 2/3, при $\tau_p = 10$ мкс m = 11/21 и при $\tau_p = 20$ мкс m = 2/7. Это означает, что при длительности импульса 5 мкс сублинейность зависимости P(I) определяется оже-рекомбинацией. Уменьшение длительности импульса не приведет к продлению прямолинейного участка зависимости P(I) в область токов I > 0.520 А. При длительностях импульса $\tau = 10$ и 20 мкс сублинейность зависимости P(I) определяется не только оже-рекомбинацией, но и нагревом.

Высокоэффективные светодиоды, работающие в диапазоне длин волн 3.4–4.4 мкм при комнатной температуре

Рассмотренные достоинства гетероструктур на основе GaInAsSb/AlGaAsSb для длин волн 1.7-2.5 мкм позволили обратиться к созданию источников спонтанного излучения на подложке GaSb, работающих в более длинноволновой области, 3-5 мкм [19]. Для этой спектральной области обычно создавались светодиоды на основе гетероструктур InAsSb/InAsSbP, выращенных на подложке InAs. Общим недостатком структур с тройным твердым раствором является неизопериодичность эпитаксиальных слоев и подложки. Кроме того, малое различие ширины запрещенной зоны InAs и InAsSb приводит к малой высоте барьера, не достаточной для эффективного удерживания неравновесных носителей заряда в активной области, большому поглощению и заметной ударной рекомбинации из-за влияния спин-орбитально отщепленной зоны. По трем указанным характеристикам гетероструктуры AlGaAsSb/GaInAsSb/AlGaAsSb имеют преимущество перед гетероструктурами InAsSb/InAsSbP. Созданные структуры AlGaAsSb/GaInAsSb/AlGaAsSb, излучающие в области 3-5 мкм [19], обеспечивали

2



Рис. 23. Спектры излучения светодиода 9602 при комнатной температуре в импульсном режиме с длительностью импульса 20 мкс и скважностью 49 при различных амплитудах то-ка *I*, мА: *I* — 200, *2* — 300, *3* — 500, *4* — 700, *5* — 1000.

превышение при комнатной температуре оптической мощности излучения и внешнего квантового выхода $(\sim 1\%)$ в 3 раза по сравнению с известной гетероструктурой InAsSb/InAsSbP, выращенной на подложке InAs [20]. Структуры на основе AlGaAsSb/GaInAsSb создавались методом жидкофазной эпитаксии на подложке p-GaSb (100) и содержали четыре эпитаксиальных слоя: p-AlGaAsSb/n-GaInAsSb/n-AlGaAsSb/n-GaSb. Подложка p-GaSb специально не легировалась и имела концентрацию равновесных дырок $(1-2) \cdot 10^{17}$ см⁻³. Широкозонные слои *n*- и *p*-типа проводимости выращивались с бо́льшим содержанием Al, чем Ga, *p*-слой специально не легировался, п-слой легировался Те. Широкозонные слои имели толщину 1.5 мкм. Узкозонный слой активной области Ga_{0.066}In_{0.934}As_{0.83}Sb_{0.17} толщиной 1.5 мкм специально не легировался и имел концентрацию свободных электронов 10¹⁸ см⁻³. Контактный слой *n*-GaSb был сильно легирован Те. Отличительная особенность структуры состояла в том, что она являлась принципиально изопериодичной с подложкой GaSb. Измеренная величина относительного рассогласования постоянных решеток $\Delta a/a$ находилась в пределах точности измерения $2 \cdot 10^{-4}$.

Образец помещался в светодиодный корпус с параболическим рефлектором. Светодиод имел форму параллелепипеда. Площадь p-n-перехода была квадратной размером 0.5 × 0.5 мм. Высота параллелепипеда составляла 0.1 мм. Излучение выходило в сторону рефлектора в основном через боковые грани параллелепипеда.

Спектральные и ватт-амперные характеристики светодиодов исследовались при комнатной температуре в импульсном режиме. Спектры излучения обычно содер-



Рис. 24. Зависимость интенсивности излучения светодиода 9602 от тока с длительностью импульса 20 мкс и скважностью 49 при комнатной температуре.

жали одну полосу (рис. 23). Длина волны максимума интенсивности составляла $\lambda_{max} = 3.7 - 3.8$ мкм. На длинноволновом склоне полосы заметна линия поглощения газа CO_2 ($\lambda = 4.27$ мкм), содержащегося в воздухе. Энергия максимума спектра излучения всех светодиодов оказалась больше ширины запрещенной зоны узкозонного материала при комнатной температуре на 20-30 мэВ, что может свидетельствовать о преобладании в исследованных структурах межзонной рекомбинации неравновесных носителей заряда над примесной и интерфейсной рекомбинацией. Большое различие между энергией максимума полосы излучения и шириной запрещенной зоны объясняется большой концентрацией равновесных электронов в активной области. Коротковолновый склон спектров излучения имел большую крутизну по сравнению с длинноволновым. Форма полосы практически не зависела от тока. Пологий длинноволновый склон излучения указывает на присутствие хвостов плотности состояний в запрещенной зоне, которые, однако, не влияют на спектральное положение максимума полосы. Однако ширина полосы излучения на половине высоты составляла 30-35 мэВ, что в 1.5-2 раза меньше обычной для светодиодов при комнатной температуре. Такое сужение полосы может определяться поглощением коротковолнового излучения в самой активной области, так как излучение, вышедшее в направлении к параболическому отражателю, проходит путь в несколько десятков микрометров в активной области. Коротковолновое излучение при этом поглощается на межзонных переходах и затем частично происходит переизлучение. Переизлучение способствует сверхлинейному росту интенсивности излучения с током (рис. 24). Основной причиной сверхлинейного роста интенсивности излучения при малых токах (< 0.5 A), по-видимому, является заполнение глубоких уровней. При токах I > 0.5 A (> 200 A/см²) глубокие уровни становятся практически заполненными. Интервал токов от 0.5 до 2.5 А является интервалом с высоким внешним квантовым выходом излучения. Импульсная мощность излучения Р определяется основной полосой и растет с увеличением тока I сверхлинейно (рис. 24). В зависимости мощности излучения от тока $P \propto I^m$ показатель степени m уменьшается с током от 3 при токе 150 мА до 1.2 при токе 2500 мА. Импульсная мощность (средняя мощность, измеренная прибором Nova и умноженная на скважность) при импульсном токе 1 А длительностью 20 мкс и скважностью 49 составляет 3.2 мВт. Это соответствует величине внешнего квантового выхода излучения 1%, что по крайней мере в 3 раза больше, чем для обычной гетероструктуры InAsSb/InAsSbP, выращенной на подложке InAs.

Высокоэффективные светодиоды, работающие в диапазоне длин волн 1.6–2.4 мкм при комнатной температуре

Для выполнения задачи создания высококачественных светодиодов нами продолжены работы по усовершенствованию светодиодов на основе гетероструктур GaInAsSb/AlGaAsSb, выращиваемых на подложке GaSb и излучающих в области длин волн 1.6-2.4 мкм, была проведена работа по созданию светодиодов, полностью перекрывающих этот диапазон со спектральным интервалом 0.1 мкм [21]. В светодиодных структурах на длины волн 2.05, 2.15, 2.25 и 2.35 мкм излучение выводилось через подложку, так как край поглощения GaSb находится при $\lambda = 1.72$ мкм. Поглощение в подложке на длинах волн 2-2.35 мкм обусловлено только свободными носителями заряда. В светодиодах на меньшие длины волн, 1.65–1.75 мкм, излучение практически полностью поглощается в подложке GaSb. Поэтому для таких светодиодов использовались гетероструктуры с двухсторонним широкозонным ограничением и выводом излучения не через подложку, а через ограничительный р-слой. Для повышения квантового выхода излучения коротковолновых светодиодов было необходимо уменьшить негативное влияние глубоких уровней двухзарядного структурного дефекта кристаллической решетки. Проведенные ранее исследования GaSb и четверных твердых растворов GaInAsSb показали [22], что специально не легированный эпитаксиальный GaSb, выращенный жидкофазной эпитаксией, так же как и объемный GaSb, выращенный методами Чохральского или Бриджмена, всегда имеет р-тип проводимости. Концентрация дырок в слое составляет $p = (1-2) \cdot 10^{17} \,\mathrm{cm}^{-3}$ при T = 300 К. Было установлено также существование трех акцепторных уровней: мелкого уровня с энергией активации $E_1 = 11 - 17$ мэВ и двух глубоких с энергиями

 $E_2 = 30-35$ мэВ и $E_3 = 70-90$ мэВ, которые приписываются двухзарядному структурному дефекту кристаллической решетки вакансия галлия-галлий на месте сурьмы (V_{Ga}Ga_{Sb}). Концентрация этих структурных дефектов определяет в GaSb концентрацию дырок и их подвижность. В четверных твердых растворах по мере замещения атомов галлия в решетке атомами индия вероятность образования структурных дефектов уменьшается и концентрация глубоких акцепторных уровней снижается. Во всех случаях выращивания светодиодных структур использовались подложки *n*-GaSb (100) с концентрацией электронов 2 · 10¹⁷ см⁻³. Концентрация природных структурных дефектов, связанных со стехиометрией, зависит от соотношения атомов Sb и Ga в растворе-расплаве. В работе [22] был предложен метод изменения этого соотношения путем введения некоторого количества Рb в качестве нейтрального растворителя. Вначале, используя в процессе эпитаксии Pb как нейтральный растворитель, на подложке n-GaSb выращивали буферный слой n-GaSb толщиной от 6 до 10 мкм, в котором концентрация природных дефектов снижалась на порядок. На буферный слой наращивался активный слой Ga_{0.95}In_{0.05}AsSb толщиной 1.5 мкм, легированный Те до концентрации электронов $n \sim 10^{17} \, {\rm cm}^{-3}$. Светодиодная структура включала также слой *p*-Al_{0.34}Ga_{0.66}AsSb (3 мкм) в качестве широкозонного барьера для электронов и контактный слой GaSb (0.5 мкм), легированный до концентрации дырок $p \sim 10^{19} \,\mathrm{cm}^{-3}$.

Светоизлучающая структура с толстым буферным слоем превосходит структуру без буферного слоя по внутреннему квантовому выходу на 13%, а по интегральной рабочей мощности в 2 раза. При этом ширина спектра светодиода уменьшилась от 0.18 мкм для первоначальной структуры до 0.13 мкм для структуры с толстым буферным слоем. Это говорит о том, что удалось уменьшить не только концентрацию глубоких акцепторных уровней и мелких акцепторных уровней в активной области, но также уменьшить хвосты плотности состояний, ответственные за уширение спектра. Увеличение ширины спектра при увеличении тока выше ЗА в импульсном режиме, 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 $I = 10 \, \text{A}$ плотность тока достигала 111 А/см². Максимальный внутренний квантовый выход излучения при токе 2 A (скважность Q = 1000) достигал 82%.

В реальных структурах возможность работы светодиодов при больших токах ограничивается, помимо увеличения доли оже-рекомбинации, также вероятностью шнурового пробоя или перегрева вследствие локальных неоднородностей кристалла или поверхности чипа. Качество структур позволило существенно увеличить рабочую мощность светодиодов за счет увеличения токов, при которых светодиод работает стабильно. Так,





Рис. 25. Энергетическая диаграмма светодиодной структуры E-816 тиристорного типа на длину волны 1.95 мкм.



Рис. 26. Вольт-амперная характеристика светодиодной структуры E-816 тиристорного типа при комнатной температуре.

в квазистационарном режиме (Q = 2) была получена оптическая мощность P = 1.66 мВт при токе 400 мА, а в импульсном режиме $(Q = 100, \tau_p = 200 \text{ hc}) P = 60 \text{ мВт}$ при токе 10 А.

Для получения большей мощности излучения было осуществлено еще одно изменение светодиодной структуры, оптимизированной на линию поглощения воды 1.95 мкм. Вначале выращивался по той же технологии буферный слой толщиной 10 мкм. Затем между буферным и активным слоями был вставлен слой GaSb *p*-типа проводимости толщиной 0.5 мкм (рис. 25). В результате получалась структура n-p-n-p с вольт-амперной характеристикой, имеющей типичный для тиристорных структур вид (рис. 26). Напряжение включения структуры составляло 1.9 В. Во включенном состоянии напряжение резко падало до 0.45 В. Как известно из теории тиристорных структур, при переключении высота обратно включенного барьера резко падает за счет накопленного с двух сторон от границы (в данном случае гетерограницы II типа между *p*-GaSb и *n*-GaInAsSb) заряда дырок и электронов — положительный заряд в р-материале и отрицательный в *п*-материале.

В светодиодах, имеющих тиристорную структуру, был получен максимальный внутренний квантовый выход излучения в квазистационаром режиме при токе 250 мА 52%, а в импульсном режиме (Q = 1000) при токе



Рис. 27. Энергетическая диаграмма светодиодных структур, излучающих на длине волны 1.75 мкм (Е-832) и 1.6 мкм (Е-833), с толстым широкозонным буферным слоем градиентного состава.

3 А 77%. Максимальная импульсная оптическая мощность при скважности Q = 2 составила 2.5 мВт, а при Q = 1000 - 71 мВт.

Использовался еще один способ создания высокоэффективных структур, излучающих на длинах волн 1.65 и 1.75 мкм [21]. Поскольку, как уже отмечалось выше, излучение таких светодиодов почти полностью поглощается в подложке GaSb, после выращивания эпитаксиальных слоев светодиодной гетероструктуры подложка GaSb удалялась (рис. 27). Такой способ использовался раньше при изготовлении светодиодов на основе двойных гетероструктур в системе AlAs-GaAs [23-27]. Для того чтобы подложку можно было удалить, структура должна иметь достаточную толщину (50-100 мкм). В нашем случае на подложке GaSb вначале выращивался более широкозонный толстый (150 мкм) слой *п*-AlGaAsSb с содержанием Al, постепенно убывающим от 10% у границы с подложкой GaSb до 5% у границы с широкозонным эмиттерным слоем n-AlGaAsSb. Этот толстый слой имел существенно более высокую степень структурного совершенства, чем подложка GaSb. Соответственно активная область была свободна от глубоких акцепторных уровней, связанных с дефектами кристаллической структуры.

Спектры излучения изготовленных таким способом светодиодов при всех токах были однополосными. Ширина полосы излучения в квазистационарном режиме составляла 0.13–0.14 мкм. Внутренний квантовый выход достигал 60%. В режиме коротких импульсов наблюдалось уширение спектра при токах выше 4 А. Предполагалось, что увеличение ширины спектра связано с участием в процессе излучательной рекомбинации носителей с относительно высокой энергией. Интегральная оптическая мощность в режиме коротких импульсов (скважность 1000) равна 140–170 мВт. В этом режиме внутренний квантовый выход излучения достигал 100%. В диапазоне токов 1–5 А скорость излучательной рекомбинации существенно превышала скорости безызлучательных процессов по модели Шокли-Рида-Холла и процессов оже-рекомбинации.

Повышение внешнего квантового выхода излучения светодиодов путем химической огранки их подложечной части

Наша дальнейшая работа по созданию светодиодов, выращенных на подложке GaSb и излучающих в средней инфракрасной области спектра (1.6–2.4 мкм), была направлена на повышение излучательной эффективности светодиодного кристалла за счет придания ему специальной формы, обеспечивающей вывод излучения наружу.

Болышая величина коэффициента преломления электролюминесцентных полупроводников (n \approx 4) затрудняет выход излучения из объема светодиодного кристалла, потому что угол полного внутреннего отражения относительно нормали к поверхности есть n⁻¹ (в радианах). В кристалле, имеющем форму параллелепипеда, только 8% излучения может пересечь 6 граней при первом падении на них.

В литературе [27-29] обсуждаются различные способы текстурирования поверхности полупроводника (создания системы углублений) для изменения угла отражения внутрь кристалла, в результате чего после нескольких прохождений внутри полупроводника излучение может упасть на поверхность под углом, меньшим угла полного внутреннего отражения, и частично выйти наружу. Таким способом удается увеличить долю выходящего излучения в видимой и ближней инфракрасной области до ~ 30% [28,29]. В средней инфракрасной области многопроходность не дает заметных результатов, так как поглощение излучения на свободных носителях заряда $\propto \lambda^2$. Уменьшение размеров кристалла для сокращения пути распространения излучения в нем приводит к ухудшению теплоотвода и уменьшению мощности светодиода. Однако для светодиодов среднего инфракрасного диапазона можно рассчитывать на увеличение выхода излучения из кристалла за счет придания ему специальной формы, близкой к сферической, обеспечивающей выход излучения наружу при первом падении на наружную поверхность [30]. Для этого подложечной части светодиодной структуры путем химической огранки придавалась форма усеченной конусно-пирамидальной фигуры, размещенной на пьедестале, содержащем эпитаксиальную часть. Монтаж такого кристалла на кристаллодержатель эпитаксиальной частью обеспечивает большие рабочие токи.

Исследуемые светодиодные структуры изготавливались методом жидкофазной эпитаксии на подложках *n*-GaSb толщиной 400 мкм, ориентированных в кристаллографической плоскости (100). Подложки были легированы Те до концентрации электронов 8 · 10¹⁷ см⁻³. Вначале выращивался активный нелегированный слой GaSb с добавкой в раствор–расплав редкоземельного элемента гадолиния для повышения кристаллического качества слоя. Выращенный слой имел дырочную проводимость, свойственную нелегированным слоям GaSb. Толщина слоя составляла 1.5 мкм. Активная область во всех структурах была одинаковой. Далее выращивался ограничительный более широкозонный слой *p*-Ga_{0.66}Al_{0.34}SbAs, легированный Ge до концентрации дырок $1 \cdot 10^{18}$ см⁻³, толщиной 3.5 мкм. На него наращивался контактный слой *p*-GaSb, легированный до концентрации дырок $8 \cdot 10^{18}$ см⁻³. После этого толщина пластины доводилась до 220 мкм шлифовкой и полировкой.

Химическая огранка производилась при помощи контактной фотолитографии в три этапа. На первом этапе фотолитографии был сформирован рисунок в виде квадратов со стороной 480 мкм и шагом 500 мкм на подложечной стороне для последующего разделения пластины на отдельные кристаллики. Пограничные каналы были вытравлены на грубину 70 мкм, при этом их ширина составила 160 мкм. На втором этапе фотолитографии в центре открытых квадратов был сформирован рисунок в виде круга диаметром 300 мкм. Протравив его аналогично квадрату, получили фигуру высотой 140 мкм в форме пирамиды в основании и усеченного конуса у вершины с верхней площадкой диаметром 200 мкм (рис. 28, а). На третьем этапе в центре верхней площадки фотолитографически расположили окно под омический контакт диаметром 100 мкм.

Контактные слои были сформированы путем последовательного напыления на установке ВУП-4 к *n*-области Сг, сплава Au + Te и Au, а к *p*-области Cr, сплава Au + Ge и Au. Затем контактные слои были вожжены при температуре 250° C в течение 1 мин. Далее пластины разделялись на отдельные кристаллики методом скалывания. Каждый кристаллик монтировался эпитакси-альной стороной на светодиодный кристаллодержатель TO-18 с плоским столиком.

Для сравнения со светодиодами, изготовленными методом глубокого травления, были изготовлены приборы со стандартными геометрическими параметрами (рис. 28, *b*, *c*). В этом случае на первой стадии на *n*-стороне одной пластины (рис. 28, *b*) и *p*-стороне другой пластины (рис. 28, *c*) были сформированы упомянутые квадраты и протравлены каналы на грубину 15 мкм для получения разделительной сетки. После повторной фотолитографии на этих сторонах были сформированы круглые контакты диаметром 100 мкм. На противоположных сторонах омический контакт формировался по всей площади. После разделения пластины на отдельные кристаллики последние монтировались на кристаллодержатель стороной со сплошным контактом.

Прежде всего определялось, как изменяется спектр излучения в глубоко травленных кристаллах пирамидальной формы по сравнению с кристаллами в виде параллелепипеда.

В наименьшей степени спектры первоначального рекомбинационного излучения искажаются в кристаллах,



Рис. 28. Три типа конструкции светодиодных кристаллов: a - c конусно-пирамидальной подложечной частью; b - bвиде параллелепипеда с припаянной к кристаллодержателю эпитаксиальной частью; c - b виде параллелепипеда с припаянной к кристаллодержателю подложечной частью. Штриховой линией показан p-n-переход, являющийся границей между подложкой *n*-GaSb и эпитаксиальной *p*-частью структур.

монтированных подложечной частью к кристаллодержателю, т.е. эпитаксиальной излучающей частью наружу (рис. 28, с). Излучение выходит из них в основном через широкозонный эпитаксиальный слой. Такие кристаллы излучают спектральный дублет с максимумами на длинах волн 1.76 мкм (0.705 эВ) и 1.9 мкм (0.65 эВ) с шириной полос 0.06 и 0.07 эВ соответственно (рис. 29, кривая 1). Разности ширины запрещенной зоны и энергий максимумов коротковолновой и длинноволновой полос равны соответственно энергии ионизации однозарядового акцептора (0.02 эВ) и ее приблизительно четырехкратной величине. Это позволяет предположить участие двухзарядных акцепторов в генерации излучения. Двухзарядные акцепторы, как уже упоминалось, образуются при размещении Ga в узлах Sb кристаллической решетки, что характерно для GaSb, отличающегося значительной нестехиометрией. Наличие других акцепторов не предполагалось, так как они специально не вводились и эпитаксиальный слой очищался гадолинием.

Такой же кристалл, припаянный эпитаксиальным слоем к кристаллодержателю, излучает одну полосу (рис. 29, кривая 2) с почти такими же параметрами, как длинноволновая полоса дублета, излучаемого кристаллом, припаянным подложечной частью к кристаллодержателю. Она имеет длину волны в максимуме 1.87 мкм



Рис. 29. Спектры излучения при токе 150 мА светодиодов трех конструкций: *1* — параллелепипед, припаянный к держателю подложечной частью (рис. 28, *c*), *2* — параллелепипед, припаянный к держателю эпитаксиальной частью (рис. 28, *b*), *3* — с конусно-пирамидальной глубоко травленной подложечной частью (рис. 28, *a*).



Рис. 30. Зависимости импульсной мощности излучения от тока светодиодов трех конструкций (рис. 28). Частота следования импульсов 512 Гц, скважность 2. Номера кривых те же, что на рис. 29.

(0.66 эВ) и ширину 0.06 эВ. Наличие фактически только длинноволновой полосы в случае припаивания светодиодного кристалла к кристаллодержателю стороной с эпитаксиальными слоями говорит о сильном поглощении коротковолновой полосы в объеме подложки GaSb, причем это поглощение в основном квазимежзонное на "хвостах" разрешенных зон, образуемых неупорядоченно расположенными двухзарядными акцепторами. Коэффициент поглощения для длинноволновой полосы значительно меньше. Короткий оптический путь имеет только излучение, генерируемое вблизи боковых граней кристалла, и доля его невелика. Спектр излучения светодиодов, полученных путем химической огранки подложечной части, имеет одну широкую полосу с почти плоской вершиной вблизи длины волны 1.83 мкм (0.66 эВ) шириной 0.08 эВ (рис. 29, кривая *3*) при токе 150 мА. Если представить этот спектр состоящим из двух полос, то выявляется коротковолновая полоса, которая оказывается только в 2 раза слабее длинноволновой. Это означает, что глубокое травление укорачивает оптический путь излучения.

Зависимость интенсивности излучения от тока глубоко травленного кристалла пирамидальной формы (рис. 30, кривая 3) круче из-за укороченного оптического пути, чем для светодиода в виде параллелепипеда, также припаянного к кристаллодержателю эпитаксиальным слоем (рис. 30, кривая 2). Однако, так как оптический путь глубоко травленного кристалла пирамидальной формы гораздо больше, чем в случае светодиода в виде параллелепипеда, припаянного подложечной частью к кристаллодержателю (рис. 30, кривая 1), первый проигрывает второму при малых токах (< 200 мА). При токах 200-250 мА интенсивность излучения этих (вторых) светодиодов перестает увеличиваться с током, и они начинают проигрывать светодиодам с глубоким травлением подложечной части. Наблюдаемые закономерности можно объяснить следующим образом. В светодиодах с близким расположением генерирующего слоя к наружной поверхности, на которой расположен омический контакт, обнаруживается нежелательное явление — сосредоточение излучения под контактом, приводящее к сильному уменьшению дифференциальной эффективности с током и большой плотности тока под контактом. По этой причине исчезает сверхлинейный участок в зависимости мощности излучения от тока при малых токах. Доля безызлучательной оже-рекомбинации также увеличивается из-за повышения концентрации неравновесных носителей заряда. Эффективность излучения снижается.

Приблизительная формула, связывающая рекомбинационный ток I_c , сосредоточенный под круглым контактом, имеющим существенно меньшую площадь, чем излучающий слой, и ток I_b вне его, имеет вид

$$I_b = \sqrt{8\pi I_\sigma I_c} \tag{5}$$

где $I_{\sigma} = \sigma b\beta kT/e$, σ — средняя проводимость *p*-области, *b* — ее толщина, β — показатель моно- (β = 1) или бимолекулярности (β = 0.5) рекомбинационного процесса. При β = 1, kT/e = 0.0256 B, *b* = 5 мкм, σ = 200 Ом⁻¹ · см⁻¹ получаем I_{σ} = 2.5 мА. Согласно формуле (5), при таких транспортных параметрах эпитаксиального слоя сосредоточение тока под контактом начинается при токе 64 мА, когда половина тока оказывается под контактом. Это соответствует эксперименту. При малых токах, $I < 8\pi I_{\sigma} = 64$ мА, когда растекание более полное, формула (5) неприменима, и отношение тока под контактом и вне его приблизительно равно отношению площади контакта к непокрытой им площади Для изготовленных и исследованных светодиодов, смонтированных на кристаллодержателе TO-18, был рассмотрен отвод тепла, который определяется тепловым сопротивлением кристалла и тепловым сопротивлением используемого кристаллодержателя.

Тепловое сопротивление кристалла в форме параллелепипеда при равномерном выделении тепла в излучающем слое и монтировании кристалла подложечной частью к кристаллодержателю выражается формулой

$$R_T = \frac{H}{S\chi},\tag{6}$$

где H — высота параллеленипеда, S — его площадь, χ — теплопроводность. При H = 220 мкм, S = 0.0025 см² и $\chi = 0.336$ Вт/см · К получаем $R_T = 26$ К/Вт. Сосредоточение рекомбинации под контактом увеличивает тепловое сопротивление в несколько раз.

Тепло выделяется в излучающем слое в основном за счет безызлучательной рекомбинации, и поэтому при ее преобладании тепловое сопротивление следует вычислять по формуле (6). При высоком внутреннем квантовом выходе излучения тепло выделяется в основном при поглощении излучения в объеме полупроводника. При равномерном поглощении излучения тепловое сопротивление будет в 2 раза меньше, чем дает формула (6), независимо от расположения излучающего слоя. Это дает простор для выбора формы светодиодного кристалла.

Тепловое сопротивление используемого кристаллодержателя (ТО-18, позолоченный, толщина слоя Au ~ 0.2 мкм) определяется в основном никелевым столиком толщиной $\delta = 0.02$ см, диаметром D = 0.4 см и может быть выражено приблизительной формулой

$$R_H = \frac{1}{2\pi\chi\delta}\ln\frac{\pi D}{l},\tag{7}$$

где l — периметр кристалла, При $l = 0.2 \, \text{см}$ и теплопроводности никеля $\chi = 0.59 \, \text{Bt/cm} \cdot \text{K}$ получаем $R_H = 25 \,\text{K/Bt}$, т.е. приблизительно такую же величину, какую дает формула (6) для полупроводникового кристалла. Теплопроводность тонкого золотого покрытия кристаллодержателя (0.2 мкм) можно не учитывать. Приведенная оценка показывает значительную роль теплового сопротивления кристаллодержателя в сдвиге длинноволновой полосы с ростом тока в светодиодных кристаллах и пирамидально-конусной, и старндартной параллелепипедной формы при больших токах (> 200 мА) (рис. 31–33). Длинноволновый сдвиг коротковолновой полосы, происходящий и при малых токах, объясняется сосредоточением излучения под контактом, сопровождающимся соответствующим увеличением оптического пути излучения.



Рис. 31. Спектры излучения светодиода в виде параллелепипеда, припаянного подложечной частью к держателю (рис. 28, *c*), при разных токах *I*, мА: *I* — 50, *2* — 100, *3* — 200, *4* — 300.



Рис. 32. Спектры излучения светодиода в виде параллелепипеда, припаянного эпитаксиальной частью к держателю, (рис. 28, *b*) при различных токах *I*, мА: I - 50, 2 - 100, 3 - 200, 4 - 300. 5 - 500, 6 - 800.



Рис. 33. Спектры излучения светодиода с конуснопирамидальной глубоко травленной подложечной частью (рис. 28, *a*) при различных токах *I*, мА: *I* — 40, *2* — 100, *3* — 200, *4* — 275, *5* — 395.



Рис. 34. Диаграммы направленности светодиода с конуснопирамидальной глубоко травленной подложечной частью (рис. 28, *a*) при токе 50 мА в двух плоскостях, перпендикулярных плоскости *p*-*n*-перехода: *I* — плоскость измерения параллельна боковым граням светодиодного кристалла, *2* — плоскость измерения содержит диагональ плоскости *p*-*n*-перехода.

Глубокое травление подложечной части пластины с приданием светодиодному кристаллу пирамидальноконусной формы и монтирование его эпитаксиальной стороной к кристаллодержателю обеспечивает более эффективный выход излучения длинноволновой полосы, чем стандартная конструкция, особенно при больших токах.

Для кристаллов с глубоко травленной подложечной частью, припаянных контактным эпитаксиальным слоем к кристаллодержателю, (рис. 28, а) характерна слабая зависимость интенсивности излучения от угла (рис. 34). С увеличением угла θ от 0 до 70-80° интенсивность излучения сначала увеличивается на 10-15%, а затем резко падает до 0 при 110°, т.е. в интервале углов от -80° до $+80^{\circ}$ наблюдается практически плато, излучение оказывается ненаправленным. Это можно объяснить увеличением количества светопропускающих граней с 5 до 9 и тем, что 4 из них наклонены под углом $\sim 45^\circ$ к излучающей области. Наклонные грани достаточно выпуклые, что способствует увеличению вывода излучения через них и уменьшению направленности, а также и многопроходности. В случае стандартной конструкции светодиода в форме параллелепипеда интенсивность излучения в центре диаграммы определяется только выходом его через лицевую грань, параллельную столику кристаллодержателя. При углах $\theta \neq 0$ добавляется излучение через боковые грани. При сканировании в плоскостях, параллельных боковым граням, в суммировании участвует одна боковая грань, а при сканировании по диагонали — две грани. Поэтому в диагональном направлении интенсивность излучения больше. Анализ формы диаграмм направленности показал, что распределение излучения через каждую грань является косинусным. Химическая огранка светодиодного кристалла

приблизила диаграмму направленности излучения к виду, характерному для шарообразной формы кристалла, что увеличивает выход излучения наружу.

Максимальный дифференциальный внешний квантовый выход излучения в светодиоде, имеющем наиболее простую геометрическую форму (рис. 28, *c*), составляет 0.78%. Это соответствует внутреннему квантовому выходу излучения 58%.

Светодиод с глубоко травленной подложечной частью при больших токах (I > 200 мA) имеет самый высокий квантовый выход излучения за счет лучшего теплоотвода, отсутствия сосредоточения тока под контактом и наличия дополнительных скругленных граней.

Продолжением работы по электрохимической огранке светодиодного кристалла стало получение развитой выпукло-пирамидальной поверхности светодиодного кристалла путем многоступенчатого электрохимического травления. Внутреннее отражение излучения от развитой поверхности под случайными углами создает многопроходность с переизлучением, приводя к трансформации коротковолновой полосы в длинноволновую без существенных потерь общего количества фотонов.

Для экспериментов по электрохимической огранке полупроводниковых кристаллов была создана пластина с эпитаксиальными слоями, подобная описанной в работе [30]. Затем эта пластина разделялась на несколько частей, из которых при помощи кантактной фотолитографии изготавливались светодиоды с кристаллами различной конфигурации (рис. 35).

Полупроводниковые светодиодные кристаллы типа I (рис. 35) имели толщину ~ 380 мкм. Со стороны эпитаксиального слоя, т. е.на *p*-области, были сформированы контакты диаметром 100 мкм путем последовательного напыления Cr, сплава Au + Ge, Au на установке ВУП-4. Со стороны подложки, т. е. на *n*-область, были напылены Cr, Au + Te, Au. Далее контактные слои были вожжены в течение 1 мин при температуре 250°.

Затем со стороны эпитаксиального слоя был сформирован рисунок в виде квадратов со стороной 480 мкм и шагом 500 мкм для разделения структуры на отдельные чипы. На следующем этапе в центре квадратов были сформированы мезы диаметром 300 мкм и высотой 10 мкм, в центре которых располагались ранее вожженные контакты диаметром 100 мкм.

Светодиодные приборы типа II (рис. 35) были изготовлены таким образом, что точечные контакты, мезы и разделительные каналы формировались со стороны *п*-области, т.е. со стороны подложки, а сплошной контактный слой был сформирован на эпитаксиальной *p*-стороне кристалла.

Светодиодные чипы типов I и II имели обычную плоско-прямоугольную геометрию и отличались друг от друга только выводом излучения. Из чипов типа I излучение выходило в основном через эпитаксиальные слои, а из чипов типа II через подложку.



Рис. 35. Четыре конструкции светодиодных кристаллов: I — параллелепипед с припаянной к кристаллодержателю подложечной частью, II — параллелепипед с припаянной к кристаллодержателю эпитаксиальной частью, III — с конуснопирамидальной подложечной частью, IV — в форме ступенчатой пирамиды со сглаженными ступенями.

Светодиодные приборы типа III с развитой поверхностью (рис. 35) были изготовлены из той же структуры, что светодиоды I и II путем многократной электрохимической огранки светодиодного кристалла. Огранка проводилась при помощи контактной фотолитографии. Со стороны химически очищенной подложки *n*-типа

Физика и техника полупроводников, 2005, том 39, вып. 11

проводимости фотолитографически расположили окна под омические контакты диаметром 100 мкм. Контакт к р-области сформированы на всей поверхности эпитаксиального р-слоя. Для выделения границ отдельных чипов был сформирован рисунок в виде квадратов со стороной 480 мкм и шагом 500 мкм на подложечной стороне полупроводникового кристалла, были вытравлены пограничные каналы на глубину 70 мкм электрохимическим методом в травителе на основе CrO₃, при этом их ширина составила 160 мкм. На следующем этапе процесса фотолитографии в центре открытых квадратов был сформирован рисунок в виде кругов диаметром 300 мкм. Протравив его аналогично квадрату, получили фигуру высотой 140 мкм в форме пирамиды в основании и усеченного конуса у вершины с верхней площадкой диаметром 200 мкм.

В светодиодных приборах типа IV (рис. 35) с целью уменьшения оптического пути излучения подложечная часть структуры утоньшалась до 200 мкм. Уменьшение толщины проводили со стороны подложки шлифованием с последующей химической полировкой. Светодиоды изготавливались методом многоступенчатого глубокого травления.

Первый этап изготовления — формирование на подложечной стороне омических контактов диаметром 100 мкм.

На втором этапе фотолитографии, т.е. на стадии формирования рисунка на подложечной стороне светоизлучающей структуры, продолжительность травления каждого отдельно взятого рисунка была сокращена. В результате получились менее глубокие, чем в случае светодиодов типа III, квадраты, круги и т.п.

Острые выступы, которые неизбежно получаются при таком многоступенчатом травлении (4 фотолитографические стадии), округлялись и сглаживались. Для этого на 5-й стадии, когда размер верхней площадки с омическим контактом составлял 200 мкм, фотолитографически была сделана меза диаметром 200 мкм. Все, что выступало за пределы круга диаметром 200 мкм, было протравлено электрохимически в течение 20 с. В результате получалась фигура высотой 120 мкм в форме ступенчатой пирамиды со сглаженными ступенями (рис. 36).

Все светодиодные кристаллы разделялись на отдельные чипы методом скалывания. Чипы кристаллов типа I подложечной стороной, а типов II, III, IV эпитаксиальной стороной монтировались на светодиодный кристаллодержатель TO-18 с плоским столиком.

Измерялись спектры и диаграммы направленности излучения при различных импульсных токах амплитудой от 10 до 300 мА с частотой 512 Гц и скважностью 2. Измерения проводились при комнатной температуре и охлаждении светодиода бытовым вентилятором. Излучение, прошедшее через дифракционный монохроматор МДР-2, с помощью которого измерялись спектры, было прокалибровано в единицах мощности, приходящейся на единичный интервал длины волны. Для вычисления



Рис. 36. Фотографии пластины с вытравленными светодиодными кристаллами в виде ступенчатой пирамиды со сглаженными ступенями: *а* — вид со стороны подложки, *b* — профиль, полученный скалыванием.



Рис. 37. Спектры излучения светодиодов типа I, измеренные в двух направлениях: перпендикулярном (1) и параллельном (2) плоскости p-n-перехода.

мощности излучения спектры измерялись в двух направлениях: перпендикулярном плоскости p-n-перехода и параллельном ей, но при этом перпендикулярном одной из граней кристалла. Мощность в параллельном направлении бралась удвоенной при вычислении всей мощности излучения, что точно соответствовало диаграмме направленности светодиодов типов I и II, имеющих форму параллелепипеда. Методика расчета сохранялась и для других светодиодов, так как в них основание имело форму параллелепипеда.

Светодиоды типов I, II и III по своей конструкции аналогичны светодиодам, исследованным в работе [30]

(рис. 28), но структуры выращивались на подложке, имеющей бо́льшую толщину. Светодиод типа I имеет спектр излучения (рис. 37, кривая I), аналогичный спектру I на рис. 29, снятому в направлении, перпендикулярном плоскости p-n-перехода, т. е. представляет собой дуплет с максимумами на длинах волн 1.76 и 1.9 мкм. В направлении, лежащем в плоскости p-n-перехода (рис. 37, кривая 2), в спектре излучения преобладает полоса, которая в дуплете является длинноволновой. Коротковолновая полоса почти не заметна. Интенсивность длинноволновой полосы в 2 раза меньше, чем в направлении, перпендикулярном плоскости p-n-перехода.

Светодиоды типов II, III и IV, в которых кристалл припаян к кристаллодержателю эпитаксиальной стороной, излучают практически одну полосу с параметрами, близкими к параметрам упомянутой длинноволновой полосы (рис. 38–40).



Рис. 38. Спектры излучения светодиодов типа II, измеренные в двух направлениях: перпендикулярном (1) и параллельном (2) плоскости *p*-*n*-перехода.



Рис. 39. Спектры излучения светодиодов типа III, измеренные в двух направлениях: перпендикулярном (1) и параллельном (2) плоскости *p*-*n*-перехода.

Физика и техника полупроводников, 2005, том 39, вып. 11



Рис. 40. Спектры излучения светодиодов типа IV, измеренные в двух направлениях: перпендикулярном (1) и параллельном (2) плоскости p-n-перехода.



Рис. 41. Диаграмма направленности излучения в плоскости параллельной боковой грани, для светодиодов с различной формой кристалла: *I* — I, *2* — II, *3* — III, *4* — IV.

Интенсивность излучения светодиода II типа (рис. 38) в направлении, перпендикулярном плоскости p-n-перехода, чуть меньше, чем в параллельном. Светодиоды III и IV типов (рис. 39, 40) имели интенсивности излучения в обоих направлениях приблизительно одинаковые. Это равенство обеспечивается малой средней толщиной кристалла в светодиодах типов III и IV и говорит об однородности потока излучения в кристаллах. Ненаправленность потоков в светодиодах типов III и IV хорошо поддерживается также за счет отражения излучения от сглаженных стыков граней.

Для каждой формы светодиодного кристалла характерно свое распределение излучения в дальней зоне (рис. 41). При увеличении угла отклонения свыше 90° интенсивность излучения резко падает для светодиодов всех типов из-за затенения кристаллодержателем.

Физика и техника полупроводников, 2005, том 39, вып. 11

Светодиоды типа I наиболее сильно излучают в направлении, перпендикулярном плоскости p-n-перехода (рис. 41, кривая I). Интенсивность излучения плавно спадает при увеличении угла отклонения от этого направления и при $\theta = 90^{\circ}$ составляет 10–20% от значения при $\theta = 0$.

Диаграммы направленности светодиодов типов II, III и IV, в которых кристалл припаян к держателю эпитаксиальной стороной, имеет минимум при $\theta = 0$ (рис. 41, кривые 2–4). Наиболее сильно это выражено для светодиодов типа II (рис. 41, кривая 2), имеющих форму параллелепипеда с квадратным основанием 500 × 500 мкм и высотой 380 мкм. При $\theta = 75^{\circ}$ интенсивность излучения в 2.2 раза больше, а при $\theta = 90^{\circ}$ в 1.5 раза больше, чем при нулевом угле.

Для светодиодов типа III, в которых подложечная часть подвергнута глубокому травлению, характерны меньшие углы ($\theta \approx 60^\circ$), при которых интенсивность излучения максимальна (рис. 41, кривая 3). Величина интенсивности в максимуме только в 1.5 раза больше, чем при нулевом угле.

Наиболее слабо центральный минимум выражен в диаграмме направленности светодиодов типа IV (рис. 41, кривая 4) с кристаллом в форме ступенчатой пирамиды общей высотой 200 мкм. Для этих светодиодов характерна слабая зависимость интенсивности излучения от угла θ .

Мощность излучения исследуемых светодиодов в зависимости от тока представлена на рис. 42. При малых токах до 10 мА для светодиодов I типа и до 75 мА для других светодиодов зависимость сверхлинейная, а при больших токах переходит в сублинейную. При токах I > 250 мА мощность излучения светодиодов I типа начинает уменьшаться с ростом тока, что связано с сосредоточением излучения под омическим контактом с соответствующим увеличением скорости оже-



Рис. 42. Зависимость мощности излучения от тока светодиодов с формой кристалла различного вида: *I* — I, *2* — II, *3* — III, *4* — IV.

рекомбинации. Среди светодиодов разных конструкций эти светодиоды имеют наименьшую мощность при токах более 10 мА (рис. 42, кривая 1). Наибольшая мощность излучения достигнута для светодиодов типа IV (рис. 42, кривая 4): при токе 300 мА она составляет 7 мВт. Светодиоды типа IV имели также самый большой дифференциальный квантовый выход фотонов, который достигал величины 5.1% при токе 75 мА. Светодиоды типов II и III имели дифференциальный квантовый выход 3.2 и 4.1% соответственно также при токе 75 мА. Максимальный дифференциальный квантовый выход фотонов светодиодов типа I составлял 3.8% при токе 10 мА. Из приблизительного равенства внешнего квантового выхода излучения светодиодов типов I и II следует, что контакты, покрывающие всю р-поверхность в светодиодах типа II и только малую ее часть в светодиодах типа I, являются практически непоглощающими. Кроме того, контакты диффузно отражают фотоны, так как поверхность между полупроводником и металлом не является оптически гладкой. Поэтому металлические контакты способствуют ненаправленности светового потока в кристалле.

Были выведены теоретические формулы для спектра выходящего излучения и внешнего квантового выхода фотонов, основанные на том, что спектр выходящего излучения определяется спектром первоначального рекомбинационного излучения и спектром поглощения кристалла. Выведенные соотношения показывают, что внешний квантовый выход фотонов определяется отношением световыводящей площади кристалла к его объему.

В рабочем режиме фотоны излучаются сначала в кристалл, и только часть из них выходит наружу. Если обозначить общее количество фотонов в кристалле Ф, то спектр излучения внутри кристалла выражается функцией $d\Phi/d\lambda$. Фотоны возникают за счет рекомбинации электронно-дырочных пар, образующихся не только вследствие инжекции при прохождении электрического тока I, но также вследствие межзонного и квазимежзонного поглощения циркулирующих в кристалле фотонов. Скорость генерации электронно-дырочных пар вследствие фотоактивного поглощения можно выразить определенным интегралом $\int_{0}^{\infty} \alpha c \, (d\Phi/d\lambda) d\lambda$, где α усредненный по кристаллу коэффициент фотоактивного поглощения, с — скорость света в кристалле. Спектр поглощения кристалла складывается из фотоактивного поглощения, поглощения потерь, включающих поглощение в металлических контактах, α_d , и эффективного поглощения, α_e , характеризующего выход излучения наружу. Спектральное распределение первоначального рекомбинационного излучения выражается функцией $d\eta_{\rm in}/d\lambda$, причем $\int\limits_{0}^{\infty} (d\eta_{\rm in}/d\lambda) d\lambda = \eta_{\rm in}$ есть внутренний квантовый выход излучения. Предполагалось, что излучение в кристалле не обладает направленностью. Результирующее уравнение баланса спектрального распределения фотонов имеет

$$\frac{d(d\Phi/d\lambda)}{dt} = \frac{d\eta_{\rm in}}{d\lambda} \left(\frac{I}{e} + \int_{0}^{\infty} c \alpha \frac{d\Phi}{d\lambda} d\lambda \right) - c \left(\alpha + \alpha_d + \alpha_e\right) \frac{d\Phi}{d\lambda} = 0.$$
(8)

Из уравнения (8) определяется спектр потока излучения, выходящего из кристалла:

$$\frac{dP_e}{d\lambda} = c\alpha_e \frac{d\Phi}{d\lambda}$$
$$= \frac{d\eta_{\rm in}}{d\lambda} \alpha_e \left(\frac{I}{e} + \int_0^\infty c\alpha \frac{d\Phi}{d\lambda} d\lambda\right) (\alpha + \alpha_d + \alpha_e)^{-1}.$$
 (9)

Из выражения (9) следует, что спектр выходящего излучения не зависит от переизлучения, поскольку переизлучение в этом выражении представлено определенным интегралом по λ от 0 до ∞ , т.е. имеет определенное численное значение. Спектр выходящего излучения зависит от спектра первоначального рекомбинационного излучения $d\eta_{\rm in}/d\lambda$ и от спектра поглощения кристалла $(\alpha + \alpha_d + \alpha_e)$. Величины α_d и α_e почти не изменяются в пределах длин волн большей части первоначального излучения. Коэффициент фотоактивного поглощения а сильно увеличивается с уменьшением длины волны и может уменьшить долю коротковолнового излучения в выходящем излучении. Это происходит в области длин волн $\lambda < \lambda_b$ (λ_b — некоторая граничная длина волны), в которой $\alpha > \alpha_d + \alpha_e$. Такое разбиение области интегрирования позволяет вычислить приблизительно определенный интеграл, входящий в выражение (9), умножив (9) на α/α_e и проинтегрировав по λ . В результате получается выражение

$$\int_{0}^{\infty} c \alpha \frac{d\Phi}{d\lambda} d\lambda = \frac{\eta_s I}{1 - \eta_s e},\tag{10}$$

где η_s — внутренний квантовый выход коротковолновых фотонов с $\lambda < \lambda_b$. После подстановки (10) и (9), интегрирования по λ и деления результата на I/e было получено выражение для внешнего квантового выхода фотонов:

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{\eta_l}{1 - \eta_s} \frac{1}{1 + \alpha_d / \alpha_e},\tag{11}$$

где η_l — внутренний квантовый выход длинноволновых фотонов с $\lambda > \lambda_b$.

Из выражения (11) следует, что для увеличения внешнего квантового выхода фотонов η_{ext} требуется не только увеличить внутренний квантовый выход длинноволновых (η_l) и коротковолновых (η_s) фотонов, но и эффективный коэффициент поглощения α_e , характеризующий выход фотонов из кристалла. При $\eta_s + \eta_l = 1$ и

 $\alpha_d/\alpha_e \ll 1 \eta_{\text{ext}}$ близок к 1, что говорит о возможности трансформации коротковолновой полосы в длинноволновую без потерь количества фотонов. Для определения α_e было учтено, что вблизи различных участков поверхности кристалла dS может быть различная плотность фотонов $d\Phi/dV$. С учетом того что фотоны пересекают поверхность только в угле полного внутреннего отражения и испытывают частичное отражение внутрь кристалла, было найдено выражение для α_e в случае, когда коэффициент преломления кристалла n \gg 1:

$$\alpha_e = \frac{1}{\Phi} \int\limits_{S} \frac{d\Phi}{dV} \frac{dS}{\mathbf{n}(\mathbf{n}+1)^2}.$$
 (12)

При равномерном распределении фотонов и оптической однородности кристалла выражение (12) упрощается:

$$\alpha_e = \frac{S}{Vn(n+1)^2}.$$
(13)

Из формулы (13) следует, что α_e можно увеличить, увеличив отношение S/V, — например, делая кристалл тоньше. Изменение формы кристалла с кубической на полусферическую увеличивает α_e в 1.5 раза. Кривизна сферической поверхности способствует равномерности распределения и ненаправленности излучения в кристалле, в то время как плоские ортогональные грани куба этому не способствуют и уменьшают α_e . Мезаструктура, вытравленная на одной из граней светодиода, способствует ненаправленности излучения. Более радикально это могли бы делать выпуклости или впадины на всей поверхности кристалла, которые еще и увеличивают поверхность кристалла, что приводит к дополнительному росту α_e . Металлические контакты закрывают часть поверхности, уменьшая α_e . Кроме того, они могут поглощать излучение и тем самым сильно увеличивать *а*_d. Положительную роль может сыграть диффузное отражение излучения от металлизированной поверхности излучения, переориентирующее потоки фотонов. Малая средняя толщина кристалла в светодиодах типов III и IV обеспечивает равенство интенсивностей излучения в направлениях, перпендикулярном и параллельном плоскости p-n-перехода (рис. 38, 39). Это равенство говорит об однородности потока излучения в кристаллах. Ненаправленность в них хорошо поддерживается при отражении излучения от сглаженных стыков граней. Поэтому условия приведенного теоретического рассмотрения можно считать выполненными в светодиодах III и IV типов. Для вычисления эквивалентного коэффициента поглощения, обусловленного выходом излучения из кристалла, использовалась формула (13), для вычисления внешнего квантового выхода использовалась формула (11).

Для вычислений взяты типичные значения внутреннего квантового выхода фотонов $\eta_{in} = 58\%$ и отношение генерируемых потоков коротковолновых и длинноволновых фотонов $\eta_s/\eta_l = 2$ [30,31], коэффициента нефотоактивного поглощения $\alpha_d = 8 \text{ см}^{-1}$ и коэффициента пре-

ломления n = 3.9 [32]. Вычисленный по формуле (13) эффективный коэффициент поглощения, обусловленный выходом излучения из кристалла, составил 1.13 см⁻¹ для светодиодов I и II типов, 1.3 см⁻¹ для светодиодов III типа и 1.79 см⁻¹ для светодиодов IV типа. Теоретический внешний квантовый выход фотонов оказался близким к измеренному в светодиодах всех типов.

Несмотря на то, что светодиоды III и IV типов излучают только в длинноволновой полосе, в отличие от светодиодов I типа, излучающих еще и к тому же более интенсивно в коротковолновой полосе, они имеют больший внешний квантовый выход излучения. Это говорит об осуществлении трансформации коротковолновой полосы в длинноволновую с сохранением и даже преумножением общего количества фотонов. Преумножение объясняется эффективным переизлучением. Внешний квантовый выход фотонов увеличивается с ростом отношения площади световыводящей поверхности к объему кристалла светодиода.

8. Заключение

Основными результатами цикла работ являются создание и исследование светодиодов на основе полупроводникового соединения GaSb и его твердых растворов GaInAsSb и AlGaAsSb для средней инфракрасной области спектра (1.6–4.4 мкм). Светодиодные структуры изготавливались методом жидкофазной эпитаксии, позволяющим выращивать изопериодичные с подложкой слои достаточной толщины.

Твердые pacтворы GaInAsSb и AlGaAsSb, образующие активный и ограничивающие слои, принципиально могут совпадать по параметру кристаллической решетки с подложкой GaSb в широком интервале составов. Экспериментально величина рассогласования находилась в пределах $\Delta a/a = 2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$. Излучающие структуры выращивались на подложках GaSb *n*-типа проводимости, легированных Те до концентрации электронов $(7-8) \cdot 10^{17} \, \mathrm{cm}^{-3}$ и ориентированных в большинстве случаев в кристаллографической плоскости (100). Созданы структуры, как несимметричные, когда на подложке GaSb выращивался активный слой GaInAsSb, а затем широкозонный слой AlGaAsSb, так и симметричные, когда активный слой с двух сторон ограничивался широкозонными слоями AlGaAsSb. Широкозонные слои выращивались с большим содержанием Al, до 64%, что является рекордным для метода жидкофазной эпитаксии.

Исследования показали преимущества симметричного типа светодиодной гетероструктуры для получения большей оптической мощности и меньшей ширины спектра излучения во всем диапазоне токов накачки.

Активная область GaInAsSb во всех случаях легировалась Те. Экспериментально установлено, что зависимость внешнего квантового выхода излучения от концентрации носителей заряда в активной *n*-области для всех длин волн имеет максимум вблизи $n = 10^{17}$ см⁻³.

При содержании In в активной области от 0 до 24% длина волны излучения возрастала с 1.8 до 2.4 мкм. Жидкофазная эпитаксия не позволяет выращивать слои с содержанием In от 25 до 70%. При содержании In > 75% получено излучение с длиной волны от 3.4 до 4.4 мкм. Это наиболее длинноволновые светодиоды, выращенные на подложке GaSb. Диапазон длин волн 1.6–1.8 мкм перекрывался светодиодами с активной областью AlGaAsSb и удаленной подложкой GaSb.

Внешний квантовый выход излучения максимален при толщине активной области 2–3 мкм, равной диффузионной длине носителей заряда.

Время жизни неосновных носителей заряда уменьшается от 50 до 5 нс с ростом содержания In в активной области, соответствующим увеличению длины волны излучения от 1.8 до 2.4 мкм.

Токовые и температурные зависимости интенсивности излучения показывают, что доминирующими рекомбинационными процессами являются межзонная излучательная рекомбинация и безызлучательный оже-процесс СНСС, при котором один электрон совершает межзонный, а другой внутризонный переход с сохранением энергии и импульса. Вычислены и сопоставлены с экспериментальными данными излучательное (τ_r) и безызлучательное (τ_a) времена жизни неосновных носителей заряда при межзонной рекомбинации. Во всем температурном интервале 77-300 К результирующее время жизни τ_{ra} близко к экспериментально измеренной постоянной времени спада интенсивности излучения при выключении тока. С ростом температуры рассчитанные τ_r увеличиваются как $T^{3/2}$, а τ_a уменьшается в среднем как $T^{-3/2}$. При температурах 200–300 К они равны. Когда они равны, теоретический внутренний квантовый выход излучения равен 50%.

Для максимального вывода наружу генерированного излучения использовались различные методы. Так, на корпус ТО-18 монтировался параболический отражатель, что позволяло сколлимировать излучение светодиода в угле 10-12°, наносился эпоксидный компаунд в виде линзы, что обеспечивало расходимость потока излучения на половине максимальной высоты интенсивности 16-20°, использовалась конструкция flip-chip, позволившая расположить активную область близко к отводящему тепло основанию корпуса и вывести световой поток через подложку, не закрытую контактом. Для самых коротковолновых светодиодов $(\lambda_{\text{max}} = 1.65 - 1.75 \text{ мкм})$ использовалась конструкция с удалением подложки и выводом излучения через широкозонный п-слой, что позволило существенно уменьшить поглощение в кристалле. Разработан метод обработки светоизлучающих кристаллов путем химической огранки их подложечной части, позволяющий придавать ей конусно-пирамидальную форму и увеличивать число граней кристалла. Химическая огранка кристаллов увеличивает внешний квантовый выход излучения и делает диаграмму направленности почти полусферической. Придание кристаллам светодиодов вида ступенчатой пирамиды со сглаженными ступенями приводит к трансформации коротковолновой полосы излучения двухзарядного природного акцептора в длинноволновую. Экспериментально и теоретически показано, что увеличение отношения площади светодиодного кристалла к его объему увеличивает внешний квантовый выход фотонов.

Оптимизация конструкций светодиодов позволила получить внешний квантовый выход фотонов 5.5-6.0%при 300 К. Достигнута оптическая мощность в непрерывном режиме 3.7 MBT. Максимальная мощность в импульсе достигала 7 мВт при скважности 2, частоте следования 512Γ ц, токе 300 MA и 190 мВт при скважности 200, частоте следования 1 кГц, токе 1.4 A. Для светодиодов, излучающих в спектральной области 3.4-4.4 мкм, получено превышение оптической мощности излучения и внешнего квантового выхода ($\sim 1\%$) в 3 раза по сравнению с известными значениями для гетероструктуры InAsSb/InAsSbP на подложке InAs.

Разработанные и исследованные светодиоды находят широкое применение в системах экологического мониторинга и медицинской диагностики, а также во всех тех случаях, где требуется определение линий поглощения паров воды, метана, двуокиси углерода, окиси углерода, ацетона, аммония и многих других неорганических и органических веществ.

Работа частично поддержана проектом РФФИ № 04-02-17655 и частично проектом CRDF № RPO-1407-ST-03.

Список литературы

- [1] A. Mabbit, A. Parker. Sens. Rev., 16 (3), 38 (1996).
- [2] M.R. Murti, B. Grietens, C. Van Hoof, G.J. Borghs. J. Appl. Phys., 78 (1), 578 (1995).
- [3] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, R. Ram-Mohan. Appl. Phys. Rev., 89 (11), 5815 (2001).
- [4] Л.М. Долгинов, Л.В. Дружинина, М.Г. Мильвидский, М. Мухитдинов, Э.С. Михайев, В.М. Рожков, Е.Г. Шевченко. Измер. техника, № 6, 65 (1981).
- [5] А. Андаспаева, А.Н. Баранов, А. Гусейнов, А.Н. Именков, А.М. Литвяк, Г.М. Филаретова, Ю.П. Яковлев. Письма ЖТФ, 14 (9), 845 (1988).
- [6] 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).
- [7] А. Андаспаева, А.Н. Баронов, Е.А. Гребенщикова, А.А. Гусейнов, А.Н. Именков, А.А. Рогачев, Г.М. Филаретова, Ю.П. Яковлев. ФТП, 23 (8), 1373 (1989).
- [8] А. Андаспаева, А.Н. Баранов, А.А. Гусейнов, А.Н. Именков, Н.М. Колчанова, Ю.П. Яковлев. ФТП, 24 (10), 1708 (1990).
- [9] Б.Л. Гельмонт, Г.Г. Зегря. ФТП, 22 (8), 1381 (1988).
- [10] P.T. Landsberg, A.R. Beattie. J. Phys. Chem. Sol., 8 (1), 73 (1959).
- [11] A.R. Beattie, P.T. Landsberg. Proc. Roy. Soc. (London), 249 (256), 16 (1959).

- [12] Дж. Блекмор. Статистика электронов в полупроводниках (М., 1964) с. 392.
- [13] А.А. Андаспаева, А.Н. Именков, Н.М. Колчанова, А.А. Попов, Ю.П. Яковлев. Письма ЖТФ, **19** (24), 5 (1993).
- [14] M. Nakao, S. Yashida, S. Gonda. Sol. St. Commun., 49, 663 (1986).
- [15] А.А. Попов, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. Письма ЖТФ, 23 (18), 12 (1997).
- [16] А.А. Попов, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. Письма ЖТФ, 23 (20), 19 (1997).
- [17] А.А. Попов, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. Письма ЖТФ, 24 (2), 72 (1998).
- [18] Т.Н. Данилова, Б.Е. Журтанов, А.Л. Закгейм, Н.Д. Ильинская, А.Н. Именков, О.Н. Сараев, М.А. Сиповская, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. ФГП, **33** (2), 239 (1999).
- [19] Б.Е. Журтанов, Э.В. Иванов, А.Н. Именков, Н.М. Колчанова, А.Е. Розов, Н. Стоянов, Ю.П. Яковлев. Письма ЖТФ, 27 (5), 1 (2001).
- [20] A. Krier, H.H. Gao, V.V. Sherstnev, Yu.P. Yakovlev. J. Phys. D: Appl. Phys., 32, 3117 (1999).
- [21] Н.Д. Стоянов, Б.Е. Журтанов, А.П. Астахова, А.Н. Именков, Ю.П. Яковлев. ФТП, 37 (8), 996 (2003).
- [22] Т.И. Воронина, Б.Е. Журтанов, Т.С. Лагунова, М.А. Сиповская, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. ФТП, **32** (3), 278 (1998).
- [23] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, Д.З. Гарбузов, Н.Ю. Давидюк, В.Р. Ларионов, Л.Т. Чичуа. Письма ЖТФ, 2 (23), 1066 (1976).
- [24] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, Д.З. Гарбузов, Н.Ю. Давидюк, В.Р. Ларионов, В.М. Марахонов, Е.К. Смирнова, Г.Н. Шелованова. ЖТФ, 45 (2), 374 (1975).
- [25] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, Д.З. Гарбузов, Н.Ю. Давидюк, В.Р. Ларионов, В.Д. Румянцев. ФТП, 9 (7), 1265 (1975).
- [26] В.Б. Халфин, Д.З. Гарбузов, Н.Ю. Давидюк. ФТП, 10 (8), 1490 (1976).
- [27] Ж.И. Алфёров, В.Г. Агафонов, Д.З. Гарбузов, Н.Ю. Давидюк, В.Р. Ларионов, В.Б. Халфин. ФТП, 10 (8), 1497 (1976).
- [28] I. Schnitzer, E. Yablonovitch, C. Caneau, T.J. Gmitter, A. Scherer. Appl. Phys. Lett., 63 (16), 2174 (1993).
- [29] R. Windisch, P. Heremans, A. Knobloc, P. Kiesel, G.H. Dohler, B. Dutta, G. Borghs. Appl. Phys. Lett., 74 (16), 2256 (1999).
- [30] Е.А. Гребенщикова, А.Н. Именков, Б.Е. Журтанов, Т.Н. Данилова, А.В. Черняев, Н.В. Власенко, Ю.П. Яковлев. ФТП, 37 (12), 1465 (2003).
- [31] Е.А. Гребенщикова, А.Н. Именков, Б.Е. Журтанов, Т.Н. Данилова, М.А. Сиповская, Н.В. Власенко, Ю.П. Яковлев. ФТП, **38** (6), 745 (2004).
- [32] О. Маделунг. Физика полупроводниковых соединений элементов III и IV групп (М., Мир, 1967).

Редактор Л.В. Шаронова

Light emitting diodes based on GaSb alloys for mid-infrared $1.6-4.4 \mu m$ spectral range

T.N. Danilova, B.E. Zhurtanov, A.N. Imenkov, Yu.P. Yuakovlev

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

Abstract Presented is a review of the authors' articles on light emitting diodes (LED's) in the $1.6-4.4\,\mu\text{m}$ spectral range, being fabricated on GaSb substrates. Lattice matched to GaSb and thick enough LED heterostructures have been fabricated by a liquidphase epitaxy. Double AlGaAsSb/GaInAsSb heterostructures had a high Al content (64%) in wide-gap layers. $1.6-1.8 \,\mu\text{m}$ LED's were fabricated with n-AlGaAsSb active region, both 1.8-2.4 and 3.4–4.4 μ m LED's were fabricated with *n*-GaInAsSb active region. Measured 5-50 ns nonequilibrium charge carriers lifetime was about the theoretical value, taking into account only radiative and Auger CHCC volume recombination. Auger recombination was predominant at temperatures above 200 K for 3.4-4.4 µm LED's and 300 K for $1.6-2.4 \,\mu m$ LED's. Measured external quantum yield achieved 6% at 300 K for $1.9-2.2 \,\mu$ m. At room temperature the CW optical power 3.7mW at the current 150 mA, the peak optical power $7 \,\text{mW}$ at the current $300 \,\text{mA}$ (0.5 filling) and 190 mA at the current 1.4 A (0.005 filling) were achieved. High-efficiency 3.4–4.4 μ m LEDs operating at room temperature threefold ensures increase of the external quantum yield ($\sim 1\%$) as compared to the known InAsSb/InAsSbP heterostructure grown on an InAs substrate.