

На правах рукописи

КАЛИНИНА Карина Вадимовна



Создание и исследование спонтанных источников света для средней ИК-области спектра на основе узкозонных полупроводников A^3B^5

Специальность: 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук, проф., Яковлев Юрий Павлович
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук)

Официальные оппоненты: доктор физ.-мат. наук, проф., Воробьев Леонид Евгеньевич
(Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего профессионального
образования «Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет»)

доктор физ.-мат. наук, в.н.с. Сресели Ольга Михайловна
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук)

Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Санкт-Петербургский
государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им.В.И. Ульянова (Ленина)»

Защита состоится «20» декабря 2012 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета
Д-002.205.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-
техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу:
194021, Санкт-Петербург, Политехническая улица, д.26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Автореферат разослан «20» ноября 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д-002.205.02
доктор физ.-мат. наук, проф.



Л.М. Сорокин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Работы по созданию и исследованию узкозонных гетероструктур в системе GaSb-InAs, перекрывающих средний инфракрасный диапазон, активно ведутся на протяжении последних десятилетий. Спектральная область 1.5-5 мкм актуальна для задач экологии и охраны окружающей среды, поскольку в этой области находятся характеристические полосы поглощения многих природных и промышленных газов (CO, CO₂, CH₄, H₂S, паров воды и др.). Наличие характеристических полос поглощения открывает широкие возможности для разработки оптических методов газового анализа, контроля технологических параметров промышленной продукции, медицинской диагностики и др [1].

С точки зрения практического использования, источники спонтанного ИК излучения обладают рядом преимуществ по сравнению с лазерами и тепловыми источниками. Они миниатюрны, отличаются низким энергопотреблением, высоким быстродействием (~10-50нс), излучают в узком спектральном диапазоне и не требуют применения дополнительных фильтров [2].

Однако квантовая эффективность и оптическая мощность светодиодов на базе узкозонных гетероструктур A³B⁵ невысока по сравнению с источниками спонтанного излучения для видимого и ближнего инфракрасного спектральных диапазонов на основе, например, GaAs и InP, в которых внутренний квантовый выход близок к 1. К настоящему времени для светодиодов на основе GaInAsSb/AlGaAsSb, работающих в диапазоне 1.6-2.4 мкм, достигнуты значения средней оптической мощности 1-3 мВт в квазистационарном режиме при комнатной температуре [2]. В то же время средняя оптическая мощность светодиодов, излучающих в области 3-5 мкм, существенно ниже. Главным образом, это связано с сильным влиянием процесса безызлучательной оже-рекомбинации, скорость которой возрастает при уменьшении ширины запрещенной зоны и повышении температуры [3]. Поэтому важной проблемой является поиск путей повышения квантовой эффективности и оптической мощности светодиодов на основе узкозонных полупроводников. В последние годы для увеличения квантовой эффективности солнечных фотоэлементов в структурах с квантовыми точками предлагается механизм умножения носителей за счет освещения структуры высокоэнергетичными фотонами [4]. В работе [5] была показана возможность использовать большие скачки потенциала в зоне проводимости на гетерогранице для увеличения отношения коэффициентов ионизации в лавинных фотодиодах на основе многослойных гетероструктур GaAs/GaAlAs с квантовыми ямами. Однако, для светоизлучающих структур эти эффекты ранее не рассматривались.

Актуальность данной работы заключается в том, что в работе был исследован и апробирован экспериментально новый метод получения суперлинейной люминесценции и увеличения оптической мощности в светоизлучающих узкозонных гетероструктурах на основе GaSb с большими скачками потенциала на гетерогранице, превышающими пороговую энергию ионизации в узкозонном материале, а также в наногетероструктурах с глубокими квантовыми ямами.

Цель работы: исследование люминесцентных свойств объемных гетероструктур I и II типа с высокими потенциальными барьерами и квантово-размерных гетероструктур с глубокими квантовыми ямами в системе твердых растворов GaSb-InAs-AlSb для спектрального диапазона 1.5-5.0 мкм и разработка новых методов увеличения квантовой эффективности и оптической мощности.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

- Исследование люминесцентных характеристик узкозонных гетероструктур I типа на основе InAs/InAsSb/InAsSbP для спектрального диапазона 3.3-3.4 мкм, выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ);

- Исследование электролюминесценции и оптической мощности в объемных изотипных и анизотипных гетероструктурах II типа на основе n-GaSb с узкозонной активной областью InGaAsSb и высокими потенциальными барьерами на гетерогранице, выращенных методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) в зависимости от тока накачки;

- Исследование механизмов излучательной рекомбинации и ударной ионизации в объемных гетероструктурах на основе GaSb с высокими потенциальными барьерами на гетерогранице;

- Исследование электролюминесценции и оптической мощности в зависимости от тока накачки в наногетероструктурах с глубокими квантовыми ямами Al(As)Sb/InAsSb/Al(As)Sb, выращенных методом МОГФЭ на подложках n-GaSb;

- Теоретические оценки параметров квантовых ям и механизма ударной ионизации электронами в структурах с глубокими квантовыми ямами Al(As)Sb/InAsSb/Al(As)Sb и сопоставление с экспериментом;

- Применение светодиодов на основе узкозонных полупроводников A^3B^5 для исследования водо-нефтяных эмульсий в спектральном диапазоне 1.6.-2.4 мкм.

Научная новизна результатов, полученных в работе состоит в следующем:

- Обнаружена и исследована суперлинейная электролюминесценция в диапазоне энергий фотонов 0.2-0.8 эВ в диапазоне температур 77-300 К в объемных изотипных и анизотипных гетероструктурах II типа с узкозонной активной областью InGaAsSb и высокими потенциальными барьерами на гетерогранице, выращенных методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ.)

- Проведены оценки пороговых энергий ионизации в объемных изотипных и анизотипных гетероструктурах II типа N-GaSb/N-AlGaAsSb/-n-InGaAsSb, N-GaSb/n-InGaAsSb/P-AlGaAsSb с большой энергией скачка потенциала ΔE_c в зоне проводимости на гетерогранице. Показано, что наблюдаемая суперлинейная зависимость интенсивности электролюминесценции и оптической мощности от тока накачки может быть объяснена вкладом в излучательную рекомбинацию дополнительных электронно-дырочных пар за счет эффекта ударной ионизации электронами, разогретыми за счет большого скачка потенциала в зоне проводимости (ΔE_c) на гетерограницах N-AlGaAsSb/-n-InGaAsSb и N-GaSb/n-InGaAsSb.

- Впервые обнаружена и исследована суперлинейная электролюминесценция в наногетероструктурах на основе GaSb с глубокой квантовой ямой Al(As)Sb/InAsSb/Al(As)Sb при температуре 77 и 300 К в интервале энергий фотонов 0.6-0.8 эВ, выращенных методом газо-фазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ).

- Установлено, что возрастание интенсивности люминесценции и оптической мощности излучения с током накачки как в объемных гетероструктурах, так и в наногетероструктурах с квантовыми ямами происходит по степенному закону $P=A \cdot I^B$, где I – ток накачки, A – подгоночный параметр. При этом показатель степени B лежит в диапазоне 1.5-2 для объемных гетероструктур и 2-3 для наногетероструктур в интервале температур 77-300 К.

- В наногетероструктурах на основе GaSb с глубокой квантовой ямой Al(As)Sb/InAsSb/Al(As)Sb теоретически рассчитано положение энергетических уровней в квантовой яме Al(As)Sb/InAsSb/Al(As)Sb, пороговая энергия ионизации электронов и подтверждена возможность создания дополнительных электронно-дырочных пар, участвующих в излучательной рекомбинации, за счет эффекта ударной ионизации в глубокой квантовой яме.

Практическая значимость работы:

- Разработаны и исследованы два типа конструкций светодиодов на основе двойных гетероструктур I типа InAsSbP/InAs/InAsSbP, выращенных на подложках p- и n-InAs для спектрального диапазона 3.3-3.4 мкм. За счет использования широкозонных ограничительных слоев и улучшения условий отвода тепла из активной области получено значение внутреннего квантового выхода светодиодов 22.3% в импульсном режиме.

- Предложен новый оригинальный способ повышения оптической мощности и квантовой эффективности светоизлучающих структур за счет использования процесса ударной ионизации в объемных гетероструктурах на основе GaSb с высокими потенциальными барьерами на гетерограницах и в наногетероструктурах с глубокими квантовыми ямами. Данный подход может быть использован для увеличения квантовой эффективности светоизлучающих структур на основе других полупроводниковых материалов, а также солнечных и термофотовольтаических элементов.

- Предложен и реализован портативный оптический анализатор содержания воды в нефти на основе оптопары светодиодная матрица – фотодиод, работающей в среднем ИК-диапазоне (1.6-2.4 мкм).

Научные положения, выносимые на защиту:

1. В объемных гетероструктурах N-GaSb/N-AlGaAsSb/n-InGaAsSb и N-GaSb/n-InGaAsSb/P-AlGaAsSb с высокими потенциальными барьерами, состоящих из двух широкозонных и одного узкозонного слоя, зависимость электролюминесценции от тока накачки носит суперлинейный характер, что обусловлено созданием дополнительных электронно-дырочных пар за счет эффекта ударной ионизации горячими электронами, разогретыми на скачке потенциала в зоне проводимости на гетерогранице N-AlGaAsSb/n-InGaAsSb в изотипной структуре и на гетерогранице N-GaSb/n-

InGaAsSb в анизотипной. При этом суперлинейная электролюминесценция наблюдается для двух спектральных полос $h\nu_1 \approx 0.3$ эВ и $h\nu_2 \approx 0.7$ эВ, соответствующих излучательной рекомбинации в узкозонной активной области и вблизи гетерограницы с N-GaSb.

2. В двумерных гетероструктурах на основе GaSb с глубокой и узкой квантовой ямой Al(As)Sb/InAsSb/Al(As)Sb излучательная рекомбинация реализуется при переходах между первым уровнем электронов E_{e1} и дырок E_{h1} , а ударная ионизация осуществляется электронами, разогретыми на скачке потенциала в зоне проводимости $\Delta E_c = 1.27$ эВ на границе Al(As)Sb/InAsSb, превышающего пороговую энергию ионизации электронами $\varepsilon_{ie} = E_{e1} + E_{g \text{ InAsSb}} + E_{h1}$ внутри квантовой ямы.

3. Зависимость оптической мощности излучения от тока накачки в объемных гетероструктурах с высокими потенциальными барьерами и в наногетероструктурах с глубокой квантовой ямой определяется общим степенным законом $P=A \cdot I^B$, где A – подгоночный параметр, I – ток накачки. При этом в области температур 77-300 К показатель степени B меняется в диапазоне 1.5-2 для объемных гетероструктур и в диапазоне 2-3 для наногетероструктур. Более сильная зависимость оптической мощности от тока в квантово-размерных структурах обусловлена более эффективной локализацией носителей в глубокой квантовой яме.

4. Разработан оптический метод анализа содержания воды в водонефтяных эмульсиях в среднем ИК диапазоне с помощью оптопары, содержащей трехэлементную светодиодную матрицу и фотодиод, при этом влияние рассеяния на границе фаз нефть-вода учитывается за счет использования дополнительного светодиода с длиной волны $\lambda=2.2$ мкм.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на следующих международных конференциях и семинарах:

- 11th International Conference on Mid-Infrared Optoelectronics: Materials and Devices (Chicago, USA, September 4th – 8th, 2012); 31st International Conference on the Physics of Semiconductors (Zurich, Switzerland, July 29th t- August 3rd 2012); 20th International Symposium Nanostructures: Physics and Technology (Nizhny Novgorod, Russia, June 24-30 2012); 13th Intern. Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (Prague, 3-8 July 2011); 8й Белорусско-Российский семинар «Полупроводниковые лазеры и системы на их основе» (Минск, май 2011); International Scientific and Applied Conference “Opto-Nano Electronics and Renewable Energy Sources 2010” (Varna, Sept. 2010); 10th International Conference on Mid-Infrared Optoelectronics: Materials and Devices (Shanghai, Sept. 2010); Interdisciplinary Conference on Chemical, Mechanical and Materials Engineering (7-20 December, 2009, Melbourne, Australia); XI Всероссийская молодежная конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (30 ноября – 4 декабря 2009, С.-Петербург); Второй Международный форум по нанотехнологиям (6-8 октября 2009, Москва); а также обсуждались на семинарах в лаборатории Инфракрасной оптоэлектроники ФТИ им. А.Ф.

Иоффе и в лаборатории MOVPE Института физики Чешской академии наук (г. Прага, Чешская Республика).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 13 работах, получено 2 патента, библиографический список публикаций приведен в конце диссертации.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 128 страниц, включая 67 рисунков, 4 таблицы. Список цитируемой литературы включает 114 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели, отмечены научная новизна и практическая ценность, изложены представляемые к защите научные положения.

Первая глава носит обзорный характер и посвящена описанию свойств и методов создания полупроводниковых материалов в системе узкозонных твердых растворов GaSb-InAs, параметров светоизлучающих приборов для среднего ИК диапазона на их основе, а также способов, применяемых на данный момент для повышения квантовой эффективности и оптической мощности светодиодов.

В параграфе 1.1 представлены основные свойства бинарных соединений GaSb и InAs, а также узкозонных многокомпонентных твердых растворов на их основе.

Как известно, твердые растворы на основе GaSb-InAs могут образовывать как гетеропереходы I типа, так и ступенчатые и разьединенные переходы II типа [6]. В параграфах 1.2 и 1.3 рассматриваются особенности зонных диаграмм разных типов гетеропереходов, а также процессов излучательной и безызлучательной рекомбинации в светодиодах на их основе.

Фундаментальной особенностью гетеропереходов II типа является пространственное разделение электронов и дырок и их локализация в самосогласованных квантовых ямах на интерфейсе [7]. За счет пространственного разделения носителей может происходить туннельная излучательная рекомбинация через гетерограницу II типа с энергией излучения меньше ширины запрещенной зоны узкозонного материала [7].

Одним из основных факторов, приводящих к снижению оптической мощности светоизлучающих структур на основе узкозонных полупроводников является безызлучательная оже-рекомбинация, скорость которой возрастает при уменьшении ширины запрещенной зоны [3]. Как показано в [8], в гетероструктурах, в отличие от объемных полупроводников, благодаря взаимодействию носителей с гетерограницей процесс оже-рекомбинации является беспороговым, т.к. отсутствует закон сохранения квазиимпульса для компоненты, перпендикулярной гетерогранице, и скорость оже-рекомбинации является степенной функцией температуры. При этом в гетероструктурах II типа, а также в наногетероструктурах с глубокими квантовыми ямами по сравнению с гетероструктурами I типа возможно существенное подавление оже-рекомбинации [9].

В параграфах 1.4, 1.5 приводятся результаты работ по исследованию электролюминесцентных свойств светодиодов на основе гетероструктур GaInAsSb/AlGaAsSb для диапазона 1.6-2.4 мкм, а также структур на основе InAsSb/InAsSbP для диапазона 3-5 мкм.

В параграфе 1.6 рассмотрены основные способы, используемые для повышения квантовой эффективности и оптической мощности светодиодов на основе узкозонных материалов. В работе [10] для обеспечения эффективной двухсторонней инжекции носителей в активную область n-GaInAsSb и увеличения оптической мощности предложено использовать тиристорную гетероструктуру n-GaSb/p-GaSb/n-GaInAsSb/P-AlGaAsSb. В работе [11] сообщается о повышении оптической мощности светодиодов за счет использования редкоземельных элементов (Yb) для улучшения качества активных слоев и уменьшения количества дефектов, через которые происходит безызлучательная рекомбинация.

Несмотря на существование различных методов повышения внутренней и внешней квантовой эффективности гетероструктур на основе узкозонных твердых растворов в системе GaSb-InAs, дальнейший поиск новых подходов к увеличению оптической мощности и эффективности светоизлучающих приборов является актуальной задачей.

Вторая глава является методической и содержит описание методики определения характеристик светодиодов, а также основных особенностей технологии роста объемных гетероструктур методами МОГФЭ, ЖФЭ и постростовой обработки светодиодных структур. Приведено описание установок для исследования вольтамперных и люминесцентных характеристик светодиодных гетероструктур.

Третья глава посвящена созданию и исследованию спонтанных источников излучения для среднего ИК диапазона (1.5 – 5 мкм) на основе объемных гетероструктур InAsSb/InAsSbP и InGaAsSb/AlGaAsSb.

В параграфе 3.1 приводятся результаты исследования люминесцентных свойств двух типов конструкций длинноволновых светодиодов для спектрального диапазона 3.3-3.4 мкм, выращенных методом МОГФЭ, на основе двойных гетероструктур n-InAs/n-InAs/p-InAs/P-InAsSbP с выводом излучения через сильнолегированную подложку n-InAs и гетероструктур p-InAs/P-InAsSbP/n-InAs/N-InAsSbP, в которых излучение выводилось через широкозонный слой N-InAsSb [A1,A2]. Показано, что конструкция светодиода на основе гетероструктуры n-InAs/n-InAs/p-InAs/P-InAsSbP с выводом излучения через подложку n-InAs обеспечивает более эффективный теплоотвод и, как следствие, более высокую стабильность спектральных характеристик при увеличении тока инжекции, а также более высокую квантовую эффективность излучательной рекомбинации. Установлено, что внутренний квантовый выход светоизлучающих структур в диапазоне 3.3–3.4 мкм достигал величины 22.3% в импульсном режиме.

В параграфе 3.2 представлены результаты исследования суперлинейной электролюминесценции в объемных гетероструктурах N-GaSb/N-AlGaAsSb/n-In_{0.934}Ga_{0.066}AsSb и N-GaSb/n-In_{0.956}Ga_{0.044}AsSb/P-AlGaAsSb с высокими потенциальными барьерами на гетерогранице,

выращенных методом ЖФЭ [А3,А4,А5,А6]. На рис. 1 представлено схематическое изображение исследуемых структур и их зонные энергетические диаграммы. Как видно из рис.1, скачки потенциала в зоне проводимости велики по сравнению с шириной запрещенной зоны активной области n-InGaAsSb ($E_g \approx 0.28$ эВ) и составляют в изотипной структуре $\Delta E_{c1} \approx 1.14$ эВ (рис.1 а), в анизотипной $\Delta E_{c1} \approx 0.79$ эВ (рис.1 б), скачки в валентной зоне в изотипной гетероструктуре равны $\Delta E_{v1} \approx 0.14$ эВ (рис.1 а), в анизотипной $\Delta E_{v1} \approx 0.35$ эВ (рис.1 б).

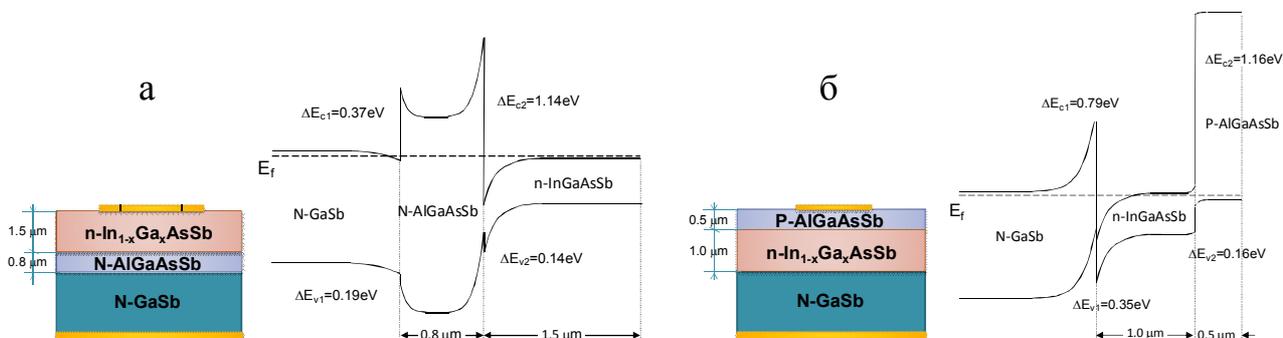


Рис.1. Схематическое изображение гетероструктур и их зонные энергетические диаграммы без смещения: а – N-GaSb/N-AlGaAsSb/n-InGaAsSb, б – N-GaSb/n-InGaAsSb/p-AlGaAsSb

В спектре электролюминесценции изотипной гетероструктуры при температуре 77 К (рис.2) наблюдались два пика: узкозонный с энергией фотона $E_1 = 0.30$ эВ, соответствующий излучению из узкозонной активной области, и широкозонный $E_2 = 0.73$ эВ, соответствующий излучению из N-GaSb. При этом интенсивность электролюминесценции и оптическая мощность обеих полос E_1 и E_2 возрастала суперлинейно с увеличением тока накачки от 50 до 200 мА (рис.2). Впервые эффект суперлинейного возрастания электролюминесценции наблюдался в работе [12] при исследовании изотипной гетероструктуры на основе n-GaSb при низких температурах 4.2-77 К, однако при этом суперлинейный рост интенсивности излучения был обнаружен только для полосы E_2 .

В спектрах электролюминесценции анизотипной гетероструктуры N-GaSb/n-InGaAsSb/p-AlGaAsSb (рис.3) наблюдались два пика: как при температуре $T = 300$ К ($E_1 = 0.28$ эВ и $E_2 = 0.64$ эВ), так и при низкой температуре $T = 77$ К ($E_1 = 0.30$ эВ и $E_2 = 0.70$ эВ). Суперлинейный рост ЭЛ от тока накачки был обнаружен для полосы E_1 при температуре 300 К и для полосы E_2 при температуре 77К.

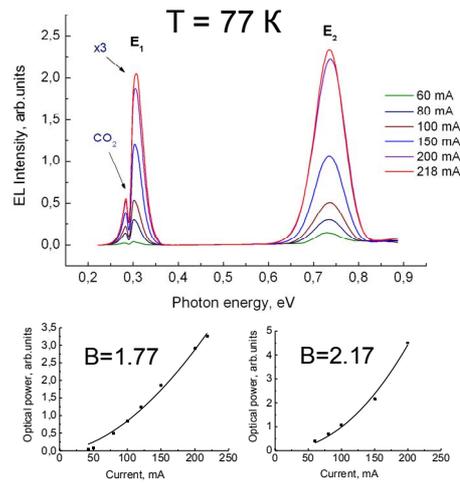


Рис. 2. Спектры электролюминесценции изотипной гетероструктуры $N\text{-GaSb}/N\text{-AlGaAsSb}/n\text{-InGaAsSb}$ и зависимость оптической мощности от тока накачки (нижний рис.) при $T=77\text{ K}$ (+ на $n\text{-InGaAsSb}$)

Для обеих типов гетероструктур зависимость интенсивности и оптической мощности излучения от тока накачки определялось общим степенным законом $P=A \cdot I^B$, где A – подгоночный параметр, а показатель степени B изменялся в диапазоне 1.5-2 в области температур 77-300 K (рис.2, 3).

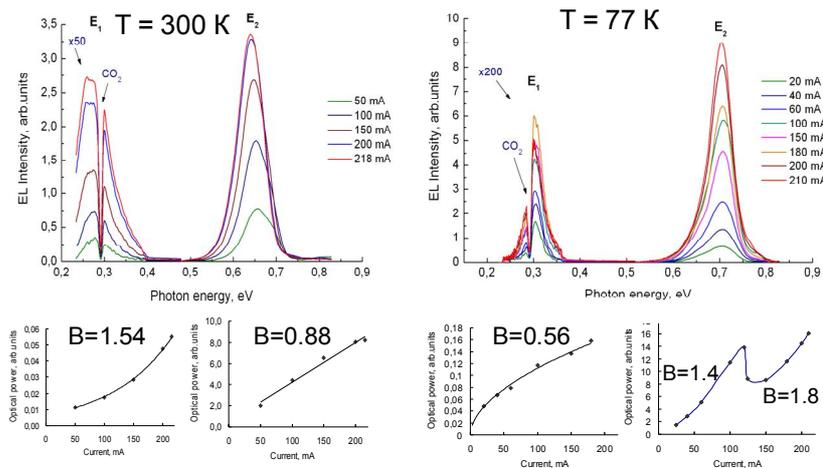


Рис. 3. Спектры электролюминесценции анизотипной гетероструктуры $N\text{-GaSb}/n\text{-InGaAsSb}/P\text{-AlGaAsSb}$ и зависимость оптической мощности от тока накачки (нижний рис.) при $T=300$ и 77 K .

Для объяснения полученных результатов были сделаны оценки пороговых энергий ионизации в узкозонном твердом растворе $n\text{-InGaAsSb}$ [13]. Пороговая энергия ионизации для электронов в узкозонной активной области $n\text{-InGaAsSb}$ дает значения: $\epsilon_{ie} \approx E_g \approx 0.28\text{ эВ}$, для тяжелых дырок в валентной зоне: $\epsilon_{ih} \approx 2E_g \approx 0.56\text{ эВ}$. Как видно из рис. 1, значения скачков потенциала в зоне проводимости ΔE_c на гетерограницах $N\text{-AlGaAsSb}/n\text{-InGaAsSb}$ ($\Delta E_c \approx 1.14\text{ эВ}$) в изотипной и $N\text{-GaSb}/n\text{-InGaAsSb}$ ($\Delta E_c \approx 0.79\text{ эВ}$) в анизотипной структуре существенно превосходят пороговую энергию ионизации для электронов в узкозонной активной области $\Delta E_c \gg \epsilon_{ie}$. За счет этого электроны, разогреты на скачке потенциала ΔE_c , попадая в узкозонную активную область

InGaAsSb, могут создавать электронно-дырочные пары, которые обеспечивают дополнительный вклад в излучательную рекомбинацию. Таким образом, суперлинейное возрастание интенсивности электролюминесценции и оптической мощности может быть объяснено эффектом ударной ионизации «горячими» электронами.

Для доказательства влияния высоты барьера на спектры электролюминесценции была выращена анизотипная структура с меньшим значением энергии ΔE_c по отношению к ширине запрещенной зоны активной области. В изготовленной структуре n-GaSb/N-AlGaAsSb/n-Ga_{0.875}In_{0.125}AsSb/P-AlGaAsSb с шириной запрещенной зоны активного слоя n-Ga_{0.875}In_{0.125}AsSb, равной $E_g \approx 0.605$ эВ ($T=300$ К), с содержанием Al в ограничительных слоях AlGaAsSb около 64% ($E_g=1.28$ эВ) скачок потенциала на гетерогранице n-AlGaAsSb/n-GaInAsSb в зоне проводимости составлял $\Delta E_c \approx 0.5$ эВ. Таким образом, значение энергии скачка потенциала ΔE_c было меньше ширины запрещенной зоны активной области n-Ga_{0.875}In_{0.125}AsSb и меньше пороговой энергии ионизации для электронов в активной области: $\Delta E_c < E_{g(\text{GaInAsSb})}$, $\Delta E_c < \epsilon_{ie(\text{GaInAsSb})}$ ($\epsilon_{ie} \approx E_g \approx 0.605$ эВ). Как и ожидалось, в спектре электролюминесценции такой гетероструктуры наблюдались лишь одна полоса излучения с энергией фотона $\sim 0.60-0.61$ эВ, соответствующая излучательной рекомбинации носителей в активной области, и линейная зависимость интенсивности электролюминесценции от тока накачки в диапазоне 20 – 220 мА.

Нами было показано, что предложенный метод увеличения интенсивности электролюминесценции и оптической мощности светодиодов на основе узкозонных гетероструктур с высокими скачками потенциала на гетерогранице за счет использования эффекта ударной ионизации может быть применен и для других материалов, в том числе, в наногетероструктурах с глубокими квантовыми ямами.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию суперлинейной электролюминесценции и разогрева носителей заряда в наногетероструктурах на основе n-GaSb с глубокими узкими квантовыми ямами Al(As)Sb/InAs_{0.84}Sb_{0.16}/Al(As)Sb. Ранее увеличение энергии носителей при разогреве электронов в глубоких квантовых ямах рассматривалось в работе Л.Е. Воробьева с соавторами [14].

Образцы для исследования были выращены методом МОГФЭ на установке AIXTRON 200 в Институте физики Чешской академии наук [15]. В параграфе 4.1 приводится характеристика наногетероструктуры n-GaSb/Al(As)Sb/InAs_{0.84}Sb_{0.16}/Al(As)Sb/p-GaSb, зонная диаграмма которой представлена на рис.4. На подложке n-GaSb (легированной Te) выращивался нелегированный буферный слой p-GaSb толщиной 0.5 мкм, затем квантовая яма 20 нм Al(As)Sb/5 нм InAs_{0.84}Sb_{0.16}/20 нм Al(As)Sb на основе нелегированного материала, затем накрывающий слой p-GaSb толщиной 0.5 мкм, который преднамеренно не легировался. Узкозонный твердый раствор имел ширину запрещенной зоны 0.294 эВ (при $T=77$ К) и 0.246 эВ (при $T=300$ К), холловскую подвижность 38000 см²/(В с) и концентрацию электронов 2.6×10^{16} см⁻³.

Скачок потенциала в зоне проводимости на гетерогранице Al(As)Sb/InAsSb составлял $\Delta E_c \approx 1.27$ эВ, в валентной зоне – $\Delta E_v \approx 0.62$ эВ.

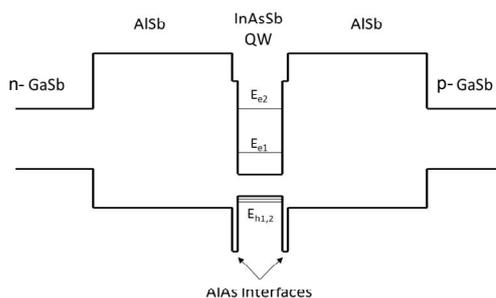


Рис. 4. Зонная диаграмма наногетероструктуры с глубокой квантовой ямой $n\text{-GaSb}/\text{Al}(\text{As})\text{Sb}/\text{InAs}_{0.84}\text{Sb}_{0.16}/\text{Al}(\text{As})\text{Sb}/p\text{-GaSb}$

В параграфе 4.2 представлены экспериментальные результаты исследования электролюминесценции в зависимости от тока накачки в наногетероструктурах при температуре 77 и 300 К [A7, A8, A9]. Интенсивное излучение наблюдалось в диапазоне энергий фотонов 0.6-0.8 эВ при 77 и 300 К (рис.5).

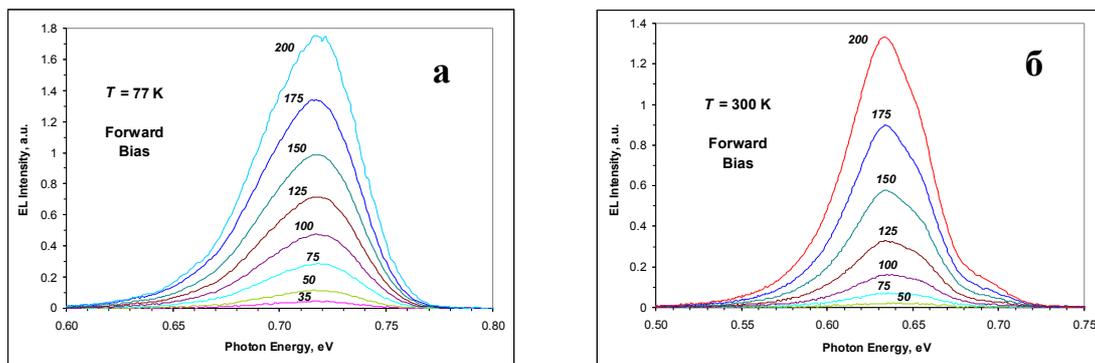


Рис.5. Спектры электролюминесценции для гетероструктуры $n\text{-GaSb}/\text{Al}(\text{As})\text{Sb}/\text{InAsSb}/\text{Al}(\text{As})\text{Sb}/p\text{-GaSb}$ для случая прямого смещения (« \leftarrow » приложен к подложке $n\text{-GaSb}$): а- при температуре $T=77$ К, б – при температуре $T=300$ К .

Впервые в рамках данной работы в квантово-размерной структуре было обнаружено суперлинейное возрастание интенсивности и оптической мощности излучения в диапазоне токов 25-200 мА. Так же как и в объемных гетероструктурах мощность увеличивалась по степенному закону $P=A \cdot I^B$ с высоким коэффициентом нелинейности $B = 3$ при 300 К и $B=1.93$ при 77 К (рис.6).

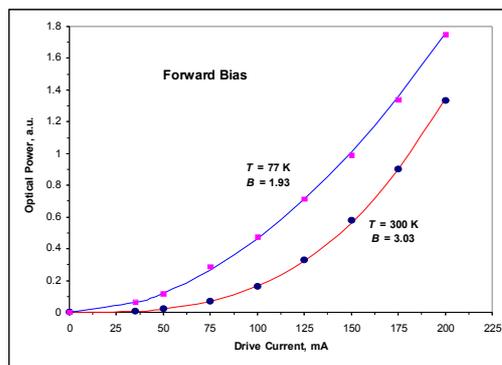


Рис.6. Зависимость мощности оптического излучения от тока накачки при температурах 77 К и 300 К для гетероструктуры $n\text{-GaSb}/\text{Al}(\text{As})\text{Sb}/\text{InAsSb}/\text{Al}(\text{As})\text{Sb}/p\text{-GaSb}$

Для анализа результатов эксперимента совместно с Г.Г. Зегря и Л.В. Даниловым были проведены теоретические оценки положения энергетических уровней в квантовой яме Al(As)Sb/InAsSb/Al(As)Sb шириной 5 нм и обсуждены случаи возможной ударной ионизации электронами в такой структуре в зависимости от ширины квантовой ямы. Результаты теоретического анализа представлены в параграфе 4.3.

Оценки, проводимые в рамках четырехзонной модели Кейна, показали, что при температуре 77 и 300 К в квантовой яме шириной 5 нм в зоне проводимости содержатся два электронных уровня, в валентной зоне – пять дырочных уровней. Энергии основных уровней электрона и дырки отвечают значениям $E_{el} = 0.393$ эВ и $E_{hl} = 0.03$ эВ при $T=77$ К и $E_{el} = 0.394$ эВ и $E_{hl} = 0.029$ эВ при $T=300$ К. Таким образом, расчетная эффективная ширина запрещенной зоны и энергия фотона для излучательного перехода ($E_{el} - E_{hl}$) отвечает значению: $h\nu = 0.717$ эВ при $T=77$ К и $h\nu = 0.669$ эВ при $T=300$ К. Данные значения хорошо согласуются с результатами, полученными в эксперименте: при $T=77$ К $h\nu_{exp} = 0.718$ эВ (рис.5 а), а при $T= 300$ К $h\nu_{exp} = 0.634$ эВ (рис.5 б).

Было предположено, что суперлинейная электролюминесценция и увеличение оптической мощности в исследуемой квантово-размерной структуре с глубокой квантовой ямой обусловлены созданием дополнительных электронно-дырочных пар за счет процесса ударной ионизации горячими электронами, разогретыми за счет большого скачка потенциала $\Delta E_C = 1.27$ eV на гетерогранице между барьером Al(As)As и первым электронным уровнем в квантовой яме E_{el} . В рассматриваемых структурах излучательная рекомбинация происходит между электронным уровнем E_1 и дырочным уровнем h_1 . Времена релаксации «горячих» электронов на первый энергетический уровень и ударной ионизации намного меньше ($<10^{-11} - 10^{-12}$ с), чем время излучательной рекомбинации ($<10^{-8} - 10^{-9}$ с). Благодаря этому дополнительные электроны, образовавшиеся в процессе ударной ионизации, будут накапливаться на уровне E_{el} и излучательно рекомбинировать с дырками.

Значения пороговых энергий ионизации электронов ε_{ie} в квантовой яме InAsSb равнялись энергетическому расстоянию между первым электронным и первым дырочным уровнем $\varepsilon_{ie}=(E_{el}+E_{g(InAsSb)}+E_{hl})$ и составляли 0.669 эВ при $T=300$ К и 0.717эВ при $T=77$ К. Таким образом, скачок ($\Delta E_C - E_{el}$) равный 0.876 эВ при $T=300$ К и 0.877 эВ при $T=77$ К превышает пороговую энергию ионизации ε_{ie} , так что возможно рождение одной электронно-дырочной пары:

$$(\Delta E_C - E_{el})=0.876\text{эВ} > \varepsilon_{ie}=0.669\text{эВ при } T = 300 \text{ К};$$

$$(\Delta E_C - E_{el})=0.877\text{эВ} > \varepsilon_{ie}=0.717\text{эВ при } T = 77 \text{ К}.$$

Поскольку пороговая энергия ионизации электронов при понижении температуры увеличивается за счет увеличения ширины запрещенной зоны InAsSb на 48 мэВ при 77 К, в то время как значение ($\Delta E_C - E_{el}$) остается практически неизменным, вклад ударной ионизации в излучательную рекомбинацию уменьшается. В связи с этим значение показателя степени В в формуле зависимости оптической мощности от тока накачки $P=A \cdot I^B$ при 300 К выше, чем при

низкой температуре (рис. 6). Следует отметить, что увеличение оптической мощности в квантоворазмерных структурах в 1.5 раза больше, чем наблюдаемое нами в объемных гетеструктурах II типа на основе n-GaSb, что объясняется более сильной локализацией носителей в глубокой квантовой яме.

Пятая глава посвящена исследованию спектров поглощения воды, необводненной нефти и водо-нефтяной эмульсии с различным содержанием воды с использованием светодиодов, излучающих в среднем ИК-диапазоне (1.6-2.4 мкм) [A10, A11, A12, A13]. На основе проведенных измерений и с учетом особенностей водо-нефтяных эмульсий, была разработана конструкция оптической ячейки на основе трехэлементной светодиодной матрицы [A14] и широкополосного фотодиода (рис.7). Использование трех измерительных каналов позволило учесть не только поглощение воды и нефти, но и рассеивание на границах фаз нефть-вода, которое оказывает существенное влияние на результаты измерений. Проведены успешные испытания анализатора на базе предприятия ОАО «Татнефть», установлено, что разработанный образец может быть использован для определения концентрации воды в водо-нефтяной смеси в диапазоне содержания воды от 0 до 80% с погрешностью ~2-3% [A15].

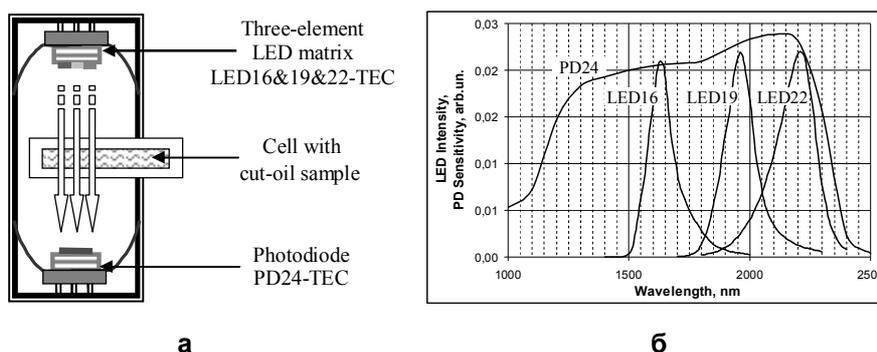


Рис.7: а – конструкция оптической ячейки, б – спектры излучения светодиодов LED16, LED19, LED22 и спектральная чувствительность фотодиода PD24

В заключении сформулированы основные результаты проведенных исследований:

1. Предложены и исследованы два типа конструкций светодиодов на основе двойных гетероструктур InAsSbP/InAs/InAsSbP для спектрального диапазона 3.3-3.4 мкм. Изучены вольт-амперные, электролюминесцентные и ватт-амперные характеристики созданных светодиодов.

2. Показано, что конструкция светодиода на основе гетероструктуры n-InAs/n-InAs/p-InAs/P-InAsSbP с выводом излучения через подложку n-InAs обеспечивает более эффективный теплоотвод и, как следствие, стабильность спектральных характеристик при увеличении тока инжекции, а также более высокую квантовую эффективность излучательной рекомбинации. Установлено, что внутренний квантовый выход светоизлучающих структур в диапазоне 3.3–3.4 мкм достигал величины 22.3% в импульсном режиме.

3. Выращены изотипные N-GaSb/N-AlGaAsSb/n-InGaAsSb и анизотипные N-GaSb/n-InGaAsSb/P-AlGaAsSb гетероструктуры методом ЖФЭ с высокими потенциальными барьерами,

обеспечивающими большие разрывы зон ΔE_c на гетерограницах, и узкозонным твердым раствором в активной области ($\Delta E_c \gg E_{g \text{ InGaAsSb}}$) и построены их зонные энергетические диаграммы.

4. Обнаружена и исследована суперлинейная электролюминесценция и возрастание оптической мощности в диапазоне энергий фотона 0.2-0.8 эВ в зависимости от тока накачки в области температур 77-300 К в объемных изотипных и анизотипных гетероструктурах II типа на основе n-GaSb (n-GaSb/n-AlGaAsSb/n-InGaAsSb и n-GaSb/n-InGaAsSb/p-AlGaAsSb).

5. Проведены оценки пороговых энергий ионизации электронов в изотипных и анизотипных гетероструктурах (n-GaSb/n-AlGaAsSb/n-InGaAsSb и n-GaSb/n-InGaAsSb/p-AlGaAsSb) в сопоставлении с энергиями скачков потенциала на гетерограницах N-AlGaAsSb/n-InGaAsSb и N-GaSb/n-InGaAsSb. Показано, что суперлинейная зависимость интенсивности электролюминесценции и оптической мощности может быть объяснена вкладом в излучательную рекомбинацию дополнительных электронно-дырочных пар за счет ударной ионизации электронами, разогретыми на скачке потенциала ΔE_c в зоне проводимости на гетерогранице.

6. Методом МОГФЭ выращены наногетероструктуры на основе n-GaSb с глубокой квантовой ямой Al(As)Sb/InAsSb/Al(As)Sb. Исследована электролюминесценция в диапазоне энергий фотонов 0.6-0.8 эВ при температуре $T=77$ и 300 К. Впервые обнаружено суперлинейное возрастание интенсивности электролюминесценции и оптической мощности излучения в зависимости от тока накачки в диапазоне 25-200 мА при низкой и комнатной температурах. Установлено, что увеличение интенсивности электролюминесценции и оптической мощности происходит, как и в объемных гетероструктурах, по степенному закону $P=A \cdot I^B$, где A – подгоночный параметр, I – ток накачки, с высоким коэффициентом нелинейности $B = 3$ при 300 К и $B=1.93$ при 77 К.

7. Проведены теоретические расчеты положений энергетических уровней электронов и дырок, а также параметров ударной ионизации в глубокой квантовой яме Al(As)Sb/InAsSb/Al(As)Sb. Подтверждена возможность создания дополнительных электронно-дырочных пар, участвующих в излучательной рекомбинации, за счет эффекта ударной ионизации в квантово-размерных структурах. Теоретические оценки хорошо согласуются с экспериментом.

8. Предложен новый подход к увеличению квантовой эффективности и оптической мощности ИК светодиодов на основе объемных гетероструктур с высокими скачками потенциала на гетерогранице и в наногетероструктурах с глубокими квантовыми ямами за счет использования эффекта ударной ионизации. Данный способ может быть применен для увеличения квантовой эффективности светоизлучающих структур на основе других полупроводниковых материалов, а также солнечных и термофотовольтаических элементов.

9. Исследованы спектры поглощения воды, необводненной нефти и водо-нефтяной эмульсии с различным содержанием воды с использованием светодиодов, излучающих в среднем ИК-диапазоне (1.6-2.4 мкм). Разработана конструкция оптического анализатора содержания воды в нефти на основе оптопары, содержащей трехэлементную светодиодную матрицу и фотодиод. С

помощью созданного анализатора исследовано поглощение обводненной нефти с различной концентрацией воды в диапазоне от 0 до 80% и проведено тестирование на базе предприятия ОАО «Татнефть».

Список основных публикаций по теме диссертации

A1. А.П. Астахова, А.С. Головин, Н.Д. Ильинская, К.В. Калинина, С.С. Кизжаев, О.Ю.Серебренникова, Н.Д. Стоянов, Zs.J. Horvath, Ю.П. Яковлев «Мощные светодиоды на основе гетероструктур InAs/InAsSbP для спектроскопии метана ($\lambda \approx 3.3$ мкм)» // ФТП. 2010. Т.44. Вып. 2. С.278-284.

A2. Kalinina K.V., Stoyanov N.D., Molchanov S.S., Kizhaev S.S., Zhurtanov B.E., Yakovlev Yu.P. “ Optoelectronic Devices Based on GaSb and InAs Heterostructures and Their Application in Portable Sensors for Ecological Monitoring” // Proceedings of the 2009 Interdisciplinary Conference on Chemical, Mechanical and Materials Engineering, 7-20 Dec., 2009, Melbourne, Australia. P.486-491.

A3. К.В. Калинина, М.П. Михайлова, Б.Е. Журтанов, Н.Д. Стоянов, Ю.П.Яковлев «Суперлинейная электролюминесценция в гетероструктурах на основе GaSb с высокими потенциальными барьерами» // ФТП. 2013. Т.47. Вып.1.С.75-82.

A4. M. P. Mikhailova, K. V. Kalinina, B. E. Zhurtanov, N. D. Stoyanov, A. P. Astakhova, and Yu. P. Yakovlev “Superlinear electroluminescence stimulated by impact ionization on the type II interface of GaSb-based heterostructures” // 13th Intern. Confer. on the Formation of Semiconductor Interfaces, Prague, 3-8 July 2011, p. 216.

A5. M.P.Mikhailova, K.V.Kalinina, B.E. Zhurtanov, E.V. Ivanov, N.D. Stoyanov, Yu.P. Yakovlev “Superlinear luminescence and enhancement of optical power stimulated by impact ionization in the type II GaSb-based heterostructures” // Proc. of 20th International Symposium Nanostructures: Physics and Technology, Nizhny Novgorod, Russia, June 24-30, p.223-224.

A6. K.V. Kalinina, M.P. Mikhailova, B.E. Zhurtanov, N.D. Stoyanov, Yu.P. Yakovlev “Superlinear electroluminescence stimulated by impact ionization in type II GaSb-based heterostructures with high potential barriers” // 31st International conference on the Physics of Semiconductors, Zurich, Switzerland, July 29th t- August 3rd 2012, Program and abstracts, p. 184.

A7. M. P. Mikhailova, E. V. Ivanov, L. V. Danilov, K. V. Kalinina, N. D. Stoyanov, G. G. Zegrya, Yu. P. Yakovlev, E. Hulicius, A. Hospodková, J. Pangrác, and M. Zíkova “ Superlinear electroluminescence due to impact ionization in GaSb-based heterostructures with deep Al(As)Sb/InAsSb/Al(As)Sb quantum wells” // JAP. 2012. V.112. 023108. P. 023108-1 – 023108-5.

A8. M.P. Mikhailova, E.V. Ivanov, L.V. Danilov, K.V. Kalinina, N.D. Stoyanov, G.G. Zegrya, Yu.P. Yakovlev, E. Hulicius, A. Hospodkova, and J. Pangrac “Enhancement of quantum efficiency and optical power due to impact ionization in GaSb based heterostructures with deep Al(As)Sb/InAsSb/Al(As)Sb quantum wells” // 31st International conference on the Physics of Semiconductors, Zurich, Switzerland, July 29th t- August 3rd 2012, Program and abstracts, p.121.

A9. M. P. Mikhailovaa, E. V. Ivanov a, L. V. Danilov a, K. V. Kalininaa, N. D. Stoyanov a, G. G. Zegrya, Yu. P. Yakovlev a, A. Hospodkováb, J. Pangrácb, M. Zíková, and E. Hulicius “Superlinear electroluminescence from deep Al(As)Sb/InAsSb/Al(As)Sb quantum wells” // Eleventh International Conference on Mid-Infrared Optoelectronics: Materials and Devices. Chicago, USA, September 4th – 8th, 2012. Program and abstracts, p.23-24.

A10. К.В. Калинина, С.С. Молчанов, Н.Д. Стоянов, А.П. Астахова, Х.М. Салихов, Ю.П.Яковлев «Портативный оптический анализатор содержания воды в нефти на основе оптопары «светодиодная матрица - широкополосный фотодиод» среднего ИК диапазона (1.6 - 2.4 μm)» // ЖТФ. 2010. Т.80. Вып. 2.С.99-104.

A11. К.В. Калинина, Н.Д. Стоянов, Ю.П.Яковлев «Применение оптоэлектронных пар светодиод – фоточувствительный элемент на основе гетероструктур A^3B^5 в сенсорах влажности и водорода» // Сборник тезисов докладов XI Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и нанoeлектронике, 30 ноября – 4 декабря 2009, С.-Петербург. С.114.

A12. K.V. Kalinina, N.D. Stoyanov, S.S. Molchanov, Yu.P. Yakovlev “Application of Mid-Infrared LEDs (1.6 - 2.4 μm) for Detection of Water in Cut-Oil” // Tenth International Conference on Mid-Infrared Optoelectronics: Materials and Devices. Shanghai, Sept. 2010. Program and abstracts, p. 84.

A13. Ю.П. Яковлев, Н.Д. Стоянов, С.С. Молчанов, К.В. Калинина «Портативный оптический анализатор содержания воды в нефти на основе светодиодов и широкополосного фотодиода в средней инфракрасной области спектра (1.6-2.4 μm)»//8й Белорусско-Российский семинар «Полупроводниковые лазеры и системы на их основе». Минск, май 2011. Сб. статей, с.196-197.

A14. Патент на полезную модель: С.С. Молчанов, Ю.П. Яковлев, Н.Д. Стоянов, Б.Е. Журтанов, К.В. Калинина «Трехцветный светодиодный излучатель средней инфракрасной области спектра для измерения содержания воды в нефти и других неомогенных жидкостях» №87544, приоритет от 24.09.2008.

A15. Патент на полезную модель: Р.З. Сахабутдинов, Р.Б. Фаттахов, С.А. Соболев, Ю.П. Яковлев, Н.Д. Стоянов, С.С. Молчанов, К.В. Калинина «Инфракрасный влагомер углеводородов» №80955, приоритет от 28.10.2008.

Цитируемая литература

1. M. Mikhailova, N. Stoyanov, I. Andreev, B. Zhurtanov, S. Kizhaev, E. Kunitsyna, K. Salikhov, Yu. Yakovlev. Proceedings of SPIE, **6585**, 658526 (2007).

2. Н.Д. Стоянов, Б.Е. Журтанов, А.П. Астахова, А.Н. Именков, Ю.П. Яковлев. ФТП, **37** (8), с.996 (2003).

3. Абакумов В.Н., Перель В.И., Ясиевич И.Н. «Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках», С.-Петербург, 376 стр. 1997.

4. R.D. Schaller, V.I. Klimov. *Phys.Rev.Lett.*, **92** (18), p.186601 (2004).
5. F. Capasso in: *Semicond. and Semimetals. Vol.22. Part D. Photodetectors. Chapter 1.* (1982).
6. M.P.Mikhailova, A.N.Titkov. *Semicond. Sci. Technol.*, **9**, p.1279 (1994).
7. Kroemer H. and Griffiths G. *Electron Device Lett.*, **4**, p.20-22 (1983).
8. Г.Г. Зегря, В.А. Харченко. *ЖЭТФ*, **10** (1), 327 (1992).
9. Л.В. Данилов, Г.Г. Зегря. *ФТП*, **42** (5), 566 (2008).
10. Н.Д.Стойанов, Б.Е.Журтанов, А.Н.Именков, А.П.Астахова, М.П.Михайлова, Ю.П.Яковлев. *ФТП*, **42** (4), с.468 (2008).
11. A. Krier, V.V. Sherstnev and H.H. Gao. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, pp. 1–6 (2000).
12. Н.Л. Баженов, Б.Е. Журтанов, К.Д. Мынбаев, А.П. Астахова, А.Н. Именков, М.П. Михайлова, В.А. Смирнов, Н.Д. Стоянов, Ю.П. Яковлев. *Письма в ЖТФ*, **33** (23), 1 (2007).
13. A.P. Dmitriev, M.P. Mikhailova, I.N.Yassievich. *Phys.stat.sol. (b)*, **140**, 9 (1987).
14. Л.Е. Воробьев, М.Я. Винниченко, Д.А. Фирсов, В.Л. Зерова, В.Ю. Паневин, А.Н. Софронов, П. Тхумронгсилапа, В.М. Устинов, А.Е. Жуков, А.П. Васильев, L. Shterengas, G. Kipshidze, T. Hosoda, G. Belenky. *ФТП*. **44**(11), с.1451 (2010).
15. K.D. Moiseev, E.V. Ivanov, G.G. Zegrya, M.P. Mikhailova, Yu.P. Yakovlev. *APL* **88**, 132102 (2006).