

03,09,12

## Особенности энергетической структуры эпитаксиального слоя InAsSbP при осаждении на поверхность твердого раствора InAs<sub>1-y</sub>Sb<sub>y</sub>

© В.В. Романов, К.Д. Моисеев<sup>†</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>†</sup> E-mail: mkd@iropt2.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 13 июня 2023 г.

В окончательной редакции 14 августа 2023 г.

Принята к публикации 13 сентября 2023 г.

Узкозонные гетероструктуры InAs/InAsSbP/InAs<sub>0.95</sub>Sb<sub>0.05</sub>/InAsSbP с различной толщиной тройного твердого раствора были выращены методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений на подложках InAs. Спектры фотолюминесценции были получены в широком интервале температур  $T = 4-300$  К. Выявлено влияние тройного твердого раствора InAsSb на состав и люминесцентные свойства верхнего наращиваемого эпитаксиального слоя InAs<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>y</sub>P<sub>x</sub>. Было показано, что соотношение между концентрациями твердой фазы узкозонных и широкозонных бинарных соединений, формирующих четверной твердый раствор, влияет на величину эффективной энергии залегания для центров локализации носителей заряда в запрещенной зоне четверного твердого раствора.

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, антимониды, арсениды, излучательные переходы.

DOI: 10.61011/FTT.2023.10.56317.116

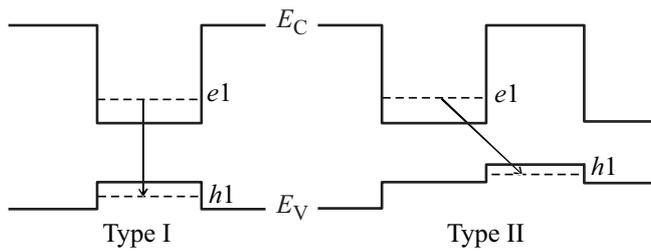
### 1. Введение

Четырехкомпонентные твердые растворы InAs<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>y</sub>P<sub>x</sub> являются одним из базовых элементов узкозонных эпитаксиальных гетероструктур на основе соединений арсенида индия при создании оптоэлектронных приборов, работающих в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне 2–6  $\mu\text{m}$ . Наиболее часто их используют как потенциальные энергетические барьеры для обеспечения локализации носителей заряда в узкозонной активной области светодиодов, лазеров и фотодиодов [1–6]. Эпитаксиальные слои в системе твердых растворов In-As-Sb-P, изоморфные подложке InAs, могут быть получены методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений (МОГФЭ) в широком интервале составов ( $0 < x < 0.72$ ) [7,8]. При этом, в процессе наращивания был обнаружен эффект самоорганизации твердой фазы эпитаксиального слоя InAs<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>y</sub>P<sub>x</sub>, который был обусловлен спецификой элементного состава четверного твердого раствора, который можно представить как комбинацию соответствующих долей трех бинарных соединений InAs, InSb и InP. Было показано, что изменение концентрации фосфора и сурьмы в процессе осаждения твердого раствора происходит синхронно. Более того, была экспериментально подтверждена модель градиентного изменения состава в эпитаксиальных слоях в системе твердых растворов In-As-Sb-P при наращивании их на подложку InAs методом МОГФЭ [9].

Активная область в узкозонных гетероструктурах, полученных на подложках InAs, может быть представлена соединениями арсенида-антимонида индия, где тройной

твердый раствор InAs<sub>1-y</sub>Sb<sub>y</sub> есть результат замещения атомов мышьяка атомами сурьмы в кристаллической решетке антимонида индия. Известно, что введение дополнительного элемента в твердой фазе приводит к отклонению состава эпитаксиального слоя тройного твердого раствора от стехиометрического значения, изоморфного подложке на основе бинарного соединения. Следовательно, при увеличении концентрации сурьмы в слое InAs<sub>1-y</sub>Sb<sub>y</sub> возрастает рассогласование относительно InAs, что, в свою очередь, ведет к увеличению внутреннего напряжения в гетероструктуре и в конечном случае к разрушению кристаллической морфологии слоя. Для компенсации внутренних напряжений, вызванных рассогласованием между параметрами кристаллической решетки соединений, формирующих эпитаксиальную гетероструктуру, на практике применяется структурная конструкция типа „сверхрешетка“ на основе различных наноразмерных слоев из различных систем многокомпонентных твердых растворов [4,10,11]. При этом данная конструкция позволяла также управлять рабочим спектральным диапазоном оптоэлектронного прибора. Ранее, узкозонная квантово-размерная структура InAsSb/InAsSbP с концентрацией фосфора в твердой фазе барьерного слоя  $x = 0.23$  демонстрировала интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ) в спектральном интервале 3.18–3.75  $\mu\text{m}$  [12].

Как было показано в [13,14], тип гетероперехода InAsSb/InAsSbP может трансформироваться с первого на второй в зависимости от состава тройного твердого раствора. Предполагалось, что в процессе эпитаксиального наращивания методом МОГФЭ качество поверхности, на которую производится осаждение, играет



**Рис. 1.** Схематическое изображение излучательных переходов в квантовых ямах I и II типа.  $e1$  и  $h1$  — первые уровни размерного квантования электронов и дырок, соответственно.  $E_C$  и  $E_V$  — положение дна зоны проводимости и потолка валентной зоны.

важную роль и является критическим фактором для осаждаемого соединения. Например, состав тройного твердого раствора  $\text{InAs}_{1-y}\text{Sb}_y$  в некоторой степени влияет на состав наращиваемого четвертого твердого раствора  $\text{InAsSbP}$ . Тогда, с ростом концентрации сурьмы в твердой фазе слоя  $\text{InAs}_{1-y}\text{Sb}_y$  ( $y > 0.1$ ) вертикальные излучательные переходы в квантовой яме (сверхрешетке) I типа могут трансформироваться в диагональные переходы в квантовой яме II типа (рис. 1). Как видно из рисунка, эффективная ширина энергетического зазора в гетеропереходе II типа меньше, чем в гетеропереходе I типа. Использование гетеропереходов II типа позволяет продвинуться в область больших длин волн и управлять Оже-процессами в активной области оптоэлектронного прибора [15,16]. Настоящая работа представляет экспериментальные доказательства изменения зонной энергетической структуры слоя четвертого твердого раствора при наращивании на поверхность эпитаксиального слоя на основе тройного соединения арсенида-антимонида индия.

## 2. Материалы и образцы для исследования

Гетероструктуры, представленные в данной работе, были получены методом МОГФЭ в кварцевом реакторе горизонтального типа при атмосферном давлении на сильнолегированных подложках  $n^+$ - $\text{InAs:S}$  (001) с концентрацией избыточных электронов более  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Источниками компонентов третьей и пятой группы для эпитаксиального роста четырехкомпонентного твердого раствора  $\text{InAsSbP}$  являлись металлоорганические соединения триметилиндий (TMIIn), триметилстибин (TMSb), третбутиларсин (tBAs) и гидридный газ фосфин ( $\text{PH}_3$ ), разбавленный до концентрации 20% в водороде. Рост твердого раствора  $\text{InAsSbP}$  проводился при температуре  $510^\circ\text{C}$ . Состав напускаемой газовой смеси в процессе осаднения каждого слоя  $\text{InAsSbP}$  был одинаков. Время осаднения составляло 120 min, что обеспечивало толщину осаждаемого слоя порядка  $h_B = 1000 \text{ nm}$ . Использование tBAs в качестве источника мышьяка обеспечивало

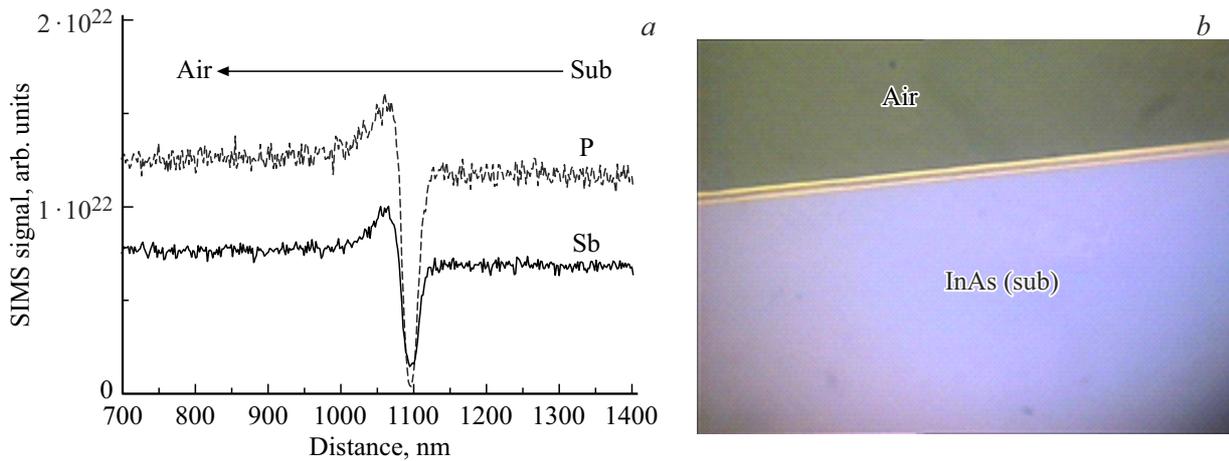
хорошую прогнозируемость заданного состава при наращивании твердого раствора  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$  с высоким содержанием фосфора ( $x > 0.4$ ) [8,9]. Образец A это гетероструктура, полученная в результате осаднения одиночного эпитаксиального слоя  $\text{InAsSbP}$  непосредственно на подложку  $\text{InAs}$ . Образцы B и C представляли собой двойные гетероструктуры, состоящие из узкозонного слоя тройного твердого раствора  $\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ , ограниченного двумя барьерными слоями на основе четвертого твердого раствора  $\text{InAsSbP}$  (рис. 2).

При осаднении тройного твердого раствора  $\text{InAsSbP}$  в качестве источников использовались металлоорганические соединения (TMIIn и TMSb) и гидридный газ арсин ( $\text{AsH}_3$ ). Состав напускаемой газовой смеси при наращивании слоя  $\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  в образцах B и C был одинаковым. Отличия между данными образцами были во времени осаднения: 3 min для образца B и 180 min для образца C, которое определяло толщину каждого слоя в  $h_{QW} = 20 \text{ nm}$  и  $h_L = 1200 \text{ nm}$  соответственно.

Легирование верхнего барьерного слоя акцепторной примесью Zn для всех исследуемых структур ( $n$ - $\text{InAs}/p$ - $\text{InAsSbP}$  и  $n$ - $\text{InAs}/n$ - $\text{InAsSbP}/n$ - $\text{InAsSb}/p$ - $\text{InAsSbP}$ ) проводилось в одинаковых режимах. Диэтилцинк (DeZn) запускался в реактор за 25 min до конца процесса роста эпитаксиальной структуры. Количество напускаемого металлоорганического соединения для проведения легирования было одинаковым.

Состав твердой фазы слоев  $\text{InAs}_{1-y}\text{Sb}_y$  и  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$  определялся с использованием данных рентгеновского микроанализа (CAMEBAX), исследований спектров рентгенодифракционного анализа (РДА) и вторично-ионной масс-спектропии (ВИМС). Слой четвертого твердого раствора  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$ , осадненного непосредственно на бинарную поверхность  $\text{InAs}$  (образец A) был определен как  $x = 0.41$  и  $y = 0.19$ . Для образца B предварительный анализ спектров ВИМС указывал на увеличение концентрации сурьмы и фосфора в твердой фазе по абсолютной величине в верхнем барьерном слое  $\text{InAsSbP}$  по сравнению с нижним барьерным слоем (рис. 2, a). Результаты исследования спектров РДА для образца C приведены в работе [17]. Поскольку верхний слой  $\text{InAsSbP}$  в образцах B и C осаждался на поверхность тройного твердого раствора  $\text{InAsSb}$ , то состав этих слоев мог отличаться от изначально планируемого. Как было сказано выше, наличие антимонида в кристаллической структуре эпитаксиального слоя  $\text{InAsSb}$  наряду с изменением параметра решетки поверхности приводил к возрастанию сурьмы и уменьшению фосфора в твердой фазе наращиваемого барьерного слоя [13].

Для измерения спектров ФЛ использовался вакуумный Фурье-спектрометр Bruker Vertex 80v в режиме пошагового сканирования вместе с внешней камерой для экспериментов с дополнительным модулированным пучком. Он был оснащен охлаждаемым жидким азотом фотодетектором из  $\text{InSb}$ , светоделителем  $\text{KBr}$  и полупроводниковым лазерным диодом с длиной волны



**Рис. 2.** *a* — спектры ВИМС для фосфора (штриховая линия) и сурьмы (сплошная линия) для образца *B* (структура InAsSbP/InAsSb/InAsSbP). Отсчет расстояния производится от внешней поверхности гетероструктуры. *b* — изображение поперечного скола образца *C*. Светлые полосы — слои InAsSbP, темная полоса между ними — слой InAs<sub>0.95</sub>Sb<sub>0.05</sub>. Подложка InAs имеет такой же контраст, как и слой узкозонного тройного твердого раствора.

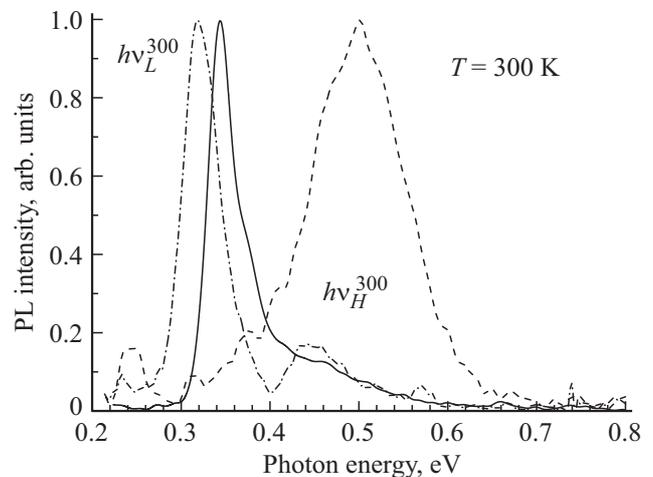
532 nm и мощностью 130 mW, который обеспечивал оптическую накачку. Фазочувствительное детектирование оптического отклика выполнялось с помощью синхронного усилителя. Аналогичный подход на основе Фурье-преобразования регистрируемого сигнала был продемонстрирован как эффективный инструмент для оптических характеристик материалов с узкой запрещенной зоной в среднем инфракрасном спектральном диапазоне [18–20].

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектры ФЛ при комнатной температуре ( $T = 300$  K) для исследуемых гетероструктур содержали полосы излучения в области энергий фотона 0.25–0.65 eV (рис. 3). Образец *A* демонстрировал одну четко выраженную полосу излучения  $h\nu_H^{300}$ , максимум интенсивности которой находился вблизи 0.5 eV. В свою очередь для образцов *B* и *C* в области энергий фотона 0.25–0.4 eV наблюдалась еще одна полоса излучения дополнительно к высокоэнергетической полосе, упомянутой выше. Максимум интенсивности высокоэнергетической полосы ФЛ для образца *C* достаточно легко определялся вблизи значения 0.449 eV, тогда как для образца *B* полоса  $h\nu_H^{300}$  выглядела как плечо более интенсивной низкоэнергетической полосы. Анализируя спектр ФЛ для образца *B* как результат суперпозиции двух пиков с Гауссовым распределением интенсивности, максимум полосы  $h\nu_H^{300}$  был определен вблизи значений энергии фотона 0.468 eV, что превышало значение, найденное для образца *C*. Мы приписываем наблюдаемые высокоэнергетические полосы ФЛ для всех исследуемых гетероструктур излучательным рекомбинационным переходам в объеме широкозонного четверного твердого раствора InAs<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>y</sub>P<sub>x</sub> и связываем их с излучением

от верхнего барьерного слоя, поскольку существует большая вероятность поглощения люминесценции от нижнего барьерного слоя вышележащим слоем узкозонного тройного твердого раствора. Разные значения спектрального положения максимума высокоэнергетической полосы в спектрах ФЛ при  $T = 300$  K (рис. 3) указывают на очевидную зависимость ширины запрещенной зоны осаждаемого твердого раствора InAsSbP от типа матричной поверхности, на которую производилось осаждение. Аналогичное поведение ФЛ наблюдалось ранее для двойных гетероструктур InAsSbP/InAsSb/InAsSbP с квантовыми ямами на основе узкозонных слоев тройного твердого раствора InAs<sub>0.87</sub>Sb<sub>0.13</sub> различной толщины [21].

Для расчета ширины запрещенной зоны четверного твердого раствора InAs<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>y</sub>P<sub>x</sub> мы воспользовались



**Рис. 3.** Спектры ФЛ при комнатной температуре для образца *A* (пунктирная линия), образца *B* (сплошная линия) и образца *C* (штрихпунктирная линия).

**Таблица 1.** Расчетные величины для ширины запрещенной зоны четверного твердого раствора  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$  в исследуемых образцах при различных температурах

Образец	P в твердой фазе ( $x$ )	Sb в твердой фазе ( $y$ )	$E_G(300)$ ( $T = 300$ K)	$E_G(80)$ ( $T = 80$ K)	$E_G(4)$ ( $T = 4$ K)
A	0.406	0.19	0.501 eV	0.561 eV	0.57 eV
B	0.39	0.21	0.468 eV	0.529 eV	0.538 eV
C	0.375	0.22	0.448 eV	0.509 eV	0.518 eV

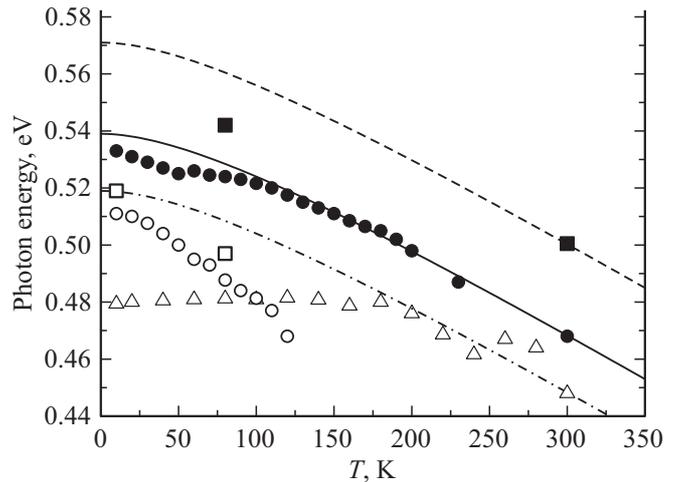
следующим выражением в общем виде:

$$E_{G,\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x} = E_{G,\text{InAs}} \cdot (1 - x - y) + E_{G,\text{InSb}} \cdot y + E_{G,\text{InP}} \cdot x - C_{\text{InAsP}} \cdot (1 - x - y) \cdot x - C_{\text{InAsP}} \cdot (1 - x - y) \cdot y - C_{\text{InSbP}} \cdot x \cdot y, \quad (1)$$

где  $E_{G,ij}$  — ширина запрещенной зоны бинарного соединения, образующего четверной твердый раствор [22],  $C_{ijk}$  — коэффициенты, учитывающие нелинейную зависимость параметра  $E_G$  от состава с учетом образования тройных соединений [13]. Полагая, что энергия фотона полосы ФЛ при  $T = 300$  K может быть соизмеримой с шириной запрещенной зоны четверного твердого раствора, мы рассчитали составы накрывающих эпитаксиальных слоев для каждой гетероструктуры.

Из спектров ФЛ, представленных на рис. 3, можно определить, что спектральное положение максимума низкоэнергетической полосы  $h\nu_L^{300}$  для образца B (0.343 eV) находится по энергии на 25 meV выше, чем для образца C (0.318 eV). Кроме того, ширина полосы излучения на половине высоты была равна 38 и 48 meV соответственно. Учитывая ширину запрещенной зоны твердого раствора  $\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  согласно формуле (1) равную 0.316 meV, наблюдаемое в эксперименте увеличение энергии фотона излучательного перехода и сужение полосы люминесценции для образца B указывают на достаточную степень локализации носителей заряда, участвующих в рекомбинации, которую можно реализовать в квантово-размерных структурах. Используя возможности платформы [23], мы провели расчет зонной энергетической диаграммы одиночной квантовой ямы (КЯ) I типа  $\text{InAsSbP}/\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}/\text{InAsSbP}$  шириной 20 nm и определили положения основных уровней размерного квантования для электронов и дырок  $e_1 = 0.022$  eV и  $h_1 = 0.001$  eV соответственно. Очевидно, что увеличение ширины узкозонного слоя приводит к уменьшению энергии залегания уровней локализации. Принимая во внимание значения энергии уровней размерного квантования в полученной КЯ, можно объяснить различное положение низкоэнергетических полос ФЛ для образцов B и C.

Аналогичным путем применяя формулу (1), мы также получили расчетные значения ширины запрещенной зоны при  $T = 4$  K и  $T = 80$  K для каждого четверного твердого раствора, представленного в табл. 1. Как видно

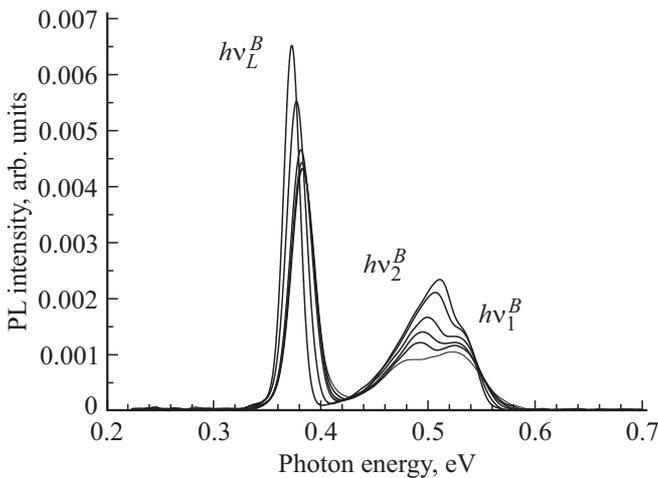


**Рис. 4.** Температурные зависимости фотолуминесценции и расчетных данных: образец A — пунктирная линия и квадраты (экспериментальные данные из работы [17]), образец B — сплошная линия и круги (экспериментальные результаты из данной работы), образец C — штрихпунктирная линия и треугольники (экспериментальные данные из работы [17]).

из таблицы, присутствие слоя тройного твердого раствора  $\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  различной толщины приводит к изменению состава твердой фазы наращиваемого четверного твердого раствора. Опираясь на полученные данные, для каждого образца были построены температурные зависимости ширины запрещенной зоны, которые проходили через расчетные значения, соответствующими энергиям фотона для температур 4, 80 и 300 K (рис. 4). В результате, для всех исследуемых гетероструктур была применена зависимость Варши в общем виде:

$$E_G = E_i - 3.3 \cdot 10^{-4} \frac{T^2}{(T + 120)}, \quad (2)$$

где  $E_i$  — значение ширины запрещенной зоны при  $T = 0$  K, характерное для каждого образца (A — 0.571 eV, B — 0.54 eV и C — 0.519 eV). Как видно из рис. 4, было достигнуто хорошее согласие между расчетной кривой и экспериментальными данными для образцов B и C при высоких температурах ( $T > 150$  K). Экспериментальные данные ФЛ при низких температурах лежали по энергии ниже расчетных кривых для всех исследуемых гетероструктур. При этом, образцы A и B



**Рис. 5.** Спектры ФЛ для образца *B* для интервала температур от 10 до 90 К.

демонстрировали две группы температурных зависимостей для ФЛ в низкотемпературном интервале, тогда как для образца *C* была характерна одна полоса излучения во всем интервале температур.

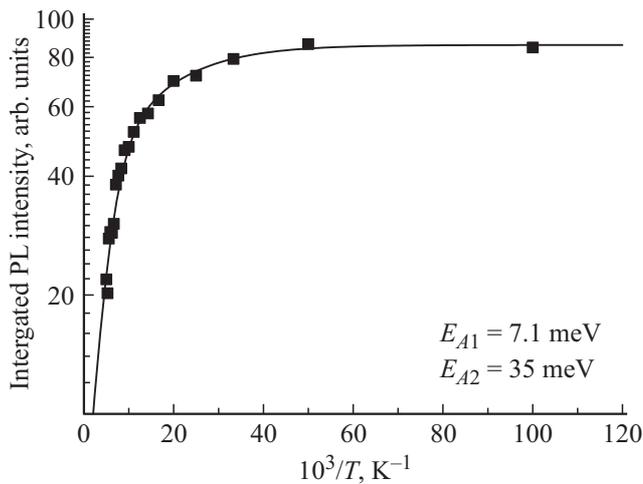
Полный спектр ФЛ для образца *B* во всем интервале температур содержал две ярко выраженные полосы излучения: низкоэнергетическую вблизи  $h\nu_L^B = 0.37$  eV и высокоэнергетическую в диапазоне 0.44–0.54 eV. Как уже было сказано, высокоэнергетическая полоса при низких температурах ( $T < 80$  К) представляла собой дуплетную структуру, в которой можно выделить две составляющие:  $h\nu_1^B$  и  $h\nu_2^B$  (рис. 5). Интенсивность полосы  $h\nu_2^B$  преобладала при низких температурах, тогда как при повышении температуры ( $T > 80$  К) доминирующей становилась полоса  $h\nu_1^B$ . Таким образом, наблюдались различные скорости температурного гашения ФЛ в высокоэнергетической части спектра. Следует также отметить разный характер спектрального сдвига для этих составляющих в сторону меньших энергий фотона относительно расчетной кривой ширины запрещенной зоны барьерного слоя с ростом температуры.

Температурный сдвиг для полосы  $h\nu_1^B$  при высоких температурах ( $T > 150$  К) хорошо описывается расчетной кривой (рис. 4, закрытые круги), полученной согласно выражению (2) и отображающей температурную зависимость ширины запрещенной зоны четверного твердого раствора  $\text{InAs}_{0.4}\text{Sb}_{0.21}\text{P}_{0.39}$ . Поскольку при температурах вблизи комнатной полоса  $h\nu_1^B$  отвечает межзонным излучательным переходам (краевая люминесценция), то при понижении температуры ( $T < 80$  К) может происходить перестройка рекомбинационных процессов и переход к излучательным процессам с участием мелких локализованных состояний внутри запрещенной зоны верхнего барьерного слоя. Энергия залегания таких состояний составила порядка 6 meV при гелиевых температурах. Не трудно рассчитать, что при повышении температуры свыше 100 К ( $k_B T \sim 8.5$  meV)

носители заряда могут покинуть данные состояния под воздействием тепловой энергии и перейти в область энергетических зон.

Полоса  $h\nu_2^B$  демонстрирует противоположный тренд температурной зависимости (рис. 4, открытые круги). Первое, данная полоса ФЛ может быть приписана излучательным рекомбинационным переходам с участием глубоких состояний внутри запрещенной зоны с энергией залегания более 28 meV ( $T = 4$  К). Второе, полоса  $h\nu_2^B$  показывает сильное красное смещение (сдвиг в сторону малых значений энергии фотона) с увеличением температуры. Подобная температурная зависимость спектрального положения максимума полосы ФЛ наблюдалась ранее для нелегированных эпитаксиальных слоев  $\text{In}(\text{As}, \text{Sb})\text{P}$  с большим содержанием  $\text{InP}$  в твердой фазе, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии [24]. Поскольку в данной работе рассматриваются слои четверного твердого раствора с содержанием  $x > 0.4$ , то глубокие донорные состояния в запрещенной зоне могут быть инициированы природными структурными дефектами, обусловленные присутствием фосфида индия. Крутой наклон красного смещения полосы  $h\nu_2^B$ , вероятно, связан с термическим туннелированием между областями локализации носителей заряда, образованными в результате перекрытия хвостов плотности донорных состояний. Такой процесс туннелирования позволяет носителям заряда переходить в более низкие энергетические состояния при повышении температуры. Кроме того, при низких температурах тушение полосы  $h\nu_2^B$  с ростом температуры происходило быстрее, чем для полосы  $h\nu_1^B$  (рис. 5), а при  $T > 150$  К она почти не проявлялась в спектрах ФЛ. Поскольку одновременно наблюдалась краевая люминесценция, то это означает, что большинство носителей заряда, захваченных на глубоких состояниях, покидало место локализации под воздействием тепловой энергии безызлучательным образом.

Известно, что помимо излучательных переходов в рекомбинации носителей заряда присутствуют и безызлучательные процессы, которые существенно влияют на люминесцентные свойства узкозонных соединений. Чтобы определить природу процессов безызлучательной рекомбинации в четверном твердом растворе  $\text{InAsSbP}$ , была изучена температурная зависимость интегральной интенсивности высокоэнергетической полосы для образца *B* (рис. 6). Кривая интенсивности ФЛ демонстрировала плавный экспоненциальный спад с ростом температуры и по абсолютной величине интенсивность уменьшалась всего в 4 раза в интервале между 50 и 200 К. Полученная зависимость, как правило, описывается аррениусовской формулой [25], свидетельствующей о термически активируемых механизмах безызлучательной рекомбинации, для определения энергии термической активации состояний, образуемых дефектами. Данную температурную зависимость можно выразить



**Рис. 6.** Температурная зависимость интегральной интенсивности высокоэнергетической полосы в спектре ФЛ для образца В.

следующей формулой:

$$I_{\text{int}} = \frac{I_0}{(1 + B_1 e^{(-E_{A1}/k_B T)} + B_2 e^{(-E_{A2}/k_B T)}), \quad (4)$$

где  $B_i$  — отношение вероятностей безызлучательной рекомбинации к излучательной для  $i$ -го термически активного процесса механизма безызлучательной рекомбинации при 300 К,  $E_{Ai}$  — его соответствующая энергия термической активации,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Поскольку аппроксимация экспериментальных точек кривой, полученной на основе уравнения Аррениуса первого порядка, в котором предполагался только один безызлучательный канал, не дала хорошего согласования с экспериментом, мы предположили, что процесс диссоциации включает два безызлучательных канала активации, как это было предложено для случая связанных экситонов в GaAs [26]. Тогда подгонка, основанная на уравнении второго порядка (4) с константами скорости  $B_1$  и  $B_2$  и энергиями активации  $E_{A1}$  и  $E_{A2}$  [27], дает хорошее согласие с экспериментальными данными при использовании параметров  $B_1 = 15$ ,  $B_2 = 1.3$ ,  $E_{A1} = 7.1$  meV и  $E_{A2} = 35$  meV, соответственно. Видно, что при высоких температурах в безызлучательной рекомбинации преобладает первый канал (с большей энергией активации  $E_{A1}$ ), а при относительно низкой температуре в процессе безызлучательной рекомбинации доминирует второй безызлучательный канал (с меньшей энергией активации  $E_{A2}$ ). Энергия активации  $E_{A1} = 7$  meV для температур ниже 100 К позволяет предположить, что она связана с ионизацией примесно-связанных экситонов и представляет собой сумму энергии локализации и энергии связи экситона [28]. Эта небольшая энергия активации может быть также связана с флуктуациями потенциала барьерного слоя.

Повышение температуры позволяет носителям заряда набрать достаточную кинетическую энергию, чтобы

освободиться из локализованного состояния и переместиться в окрестности центра безызлучательной рекомбинации. Глубокие ловушки, возможно, из-за наличия глубокого донора, нейтральной примеси или дефекта, связанного с вакансиями, также являются наиболее вероятной причиной энергии активации  $E_{A2} = 37$  meV. Вероятность безызлучательного перехода может увеличиваться вследствие изменения характера упорядочения кристаллической структуры. При низких температурах эффективность ФЛ контролируется термализацией носителей из-за локализованных флуктуаций края энергетической зоны, тогда как при более высоких температурах в фотолюминесценции преобладает безызлучательные переходы, вероятность которых наибольшая в наиболее неупорядоченном твердом растворе. Хотя данная простая модель адекватно описывает температурное поведение ФЛ, точная природа механизмов термически активированных потерь остается предметом предположений.

Следует отметить, некоторую особенность формирования кристаллической структуры эпитаксиального слоя в системе четверных твердых растворов In-As-Sb-P. Как видно из аббревиатуры данного  $A^3B^5$  соединения, оно может быть представлено как комбинация трех бинарных соединений InAs-InSb-InP в соответствующей пропорции, поскольку компонент третьей группы (In) является общим для остальных атомов, представителей пятой группы. Как было показано ранее [8], квазитройное соединение In(As, Sb, P) обладает эффектом самоорганизации твердой фазы в процессе эпитаксиального осаждения, т. е. общая концентрация компонентов V группы в твердом растворе сохраняется неизменной. Тогда, при выполнении условий изоморфности выращиваемой гетероструктуры увеличение концентрации антимонида в твердой фазе слоя  $\text{InAs}_{1-y}\text{Sb}_y$ , на который производится осаждение, ведет за собой увеличение концентрации антимонида в наращиваемом верхнем барьерном слое и, следовательно, к уменьшению доли фосфида в процентном соотношении. При этом сохраняется доля арсенида как базового компонента эпитаксиальной гетероструктуры, наращиваемой на подложке InAs (табл. 1). В результате, доля широкозонной компоненты четверного твердого раствора (InP) будет падать, тогда как доля узкозонной компоненты (InSb) расти. Поскольку ширина запрещенной зоны InAs более близка к ширине запрещенной зоны InSb, по сравнению с InP, то можно записать соотношение между широкозонной и узкозонными компонентами четверного твердого раствора как  $P/(\text{As} + \text{Sb})$ . Как видно из табл. 2, с уменьшением соотношения  $P/(\text{As} + \text{Sb})$  уменьшаются энергии залегания рекомбинационных центров.

Согласно табл. 1, из всех представленных барьерных слоев образец А демонстрирует наибольшую концентрацию фосфора в твердой фазе для эпитаксиального слоя  $\text{InAs}_{0.404}\text{Sb}_{0.19}\text{P}_{0.406}$ . Установлено, что среди исследуемых гетероструктур энергетическое расстояние между расчетной величиной ширины запрещенной зоны и экспериментальными значениями энергии фотона в

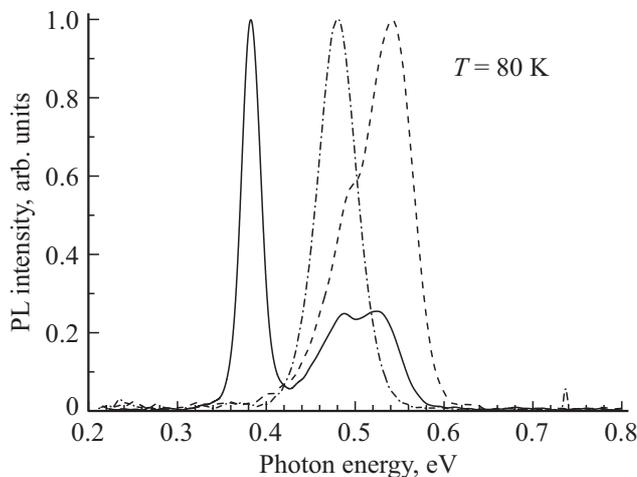
**Таблица 2.** Разница в энергиях фотона между расчетной величиной ширины запрещенной зоны четверного твердого раствора ( $E_G$ ) и спектральным положением максимума интенсивности полосы ФЛ от верхнего слоя InAsSbP ( $h\nu_i^B$ ) в исследуемых образцах

Образец	P/(As + Sb) solid phase	$T = 4\text{ K}$ $E_G - h\nu_2^B$ , meV	$T = 80\text{ K}$ $E_G - h\nu_2^B$ , meV	$T = 80\text{ K}$ $E_G - h\nu_1^B$ , meV
A	0.683	53	65	19
B	0.639	28	39	6
C	0.6	38	28	—

максимуме полос излучения ФЛ также было найдено наибольшим для образца A. Таким образом, преобладание узкозонной составляющей твердой фазы в четверном твердом растворе над широкозонной составляющей выражается в уменьшении эффективной энергии залегания для центров локализации носителей заряда в запрещенной зоне эпитаксиального слоя. В результате, возникает ситуация, когда дуплетная структура высокоэнергетической полосы ФЛ трансформируется в одиночную полосу излучения (рис. 7).

Следует отметить, что значения для энергий активации в формуле (4) образца B хорошо согласуются со значениями энергии залегания для составляющих высокоэнергетической полосы ФЛ.

Примем во внимание, что эпитаксиальное наращивание слоев  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$  осуществлялось при одинаковых начальных технологических условиях, однако осаждение производилось на различные матричные поверхности. В случае образца A эпитаксиальное осаждение выполнялось непосредственно на поверхность бинарного соединения (подложка InAs) и слой четверного твердого раствора был изоморфен подложке. В образцах B



**Рис. 7.** Спектры ФЛ при температуре жидкого азота (образец A — пунктирная линия, образец B — сплошная линия, образец C — штрихпунктирная линия).

и C верхний барьерный слой InAsSbP наращивался на поверхность трехкомпонентного твердого раствора  $\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ . В силу особенностей термодинамических процессов при осаждении методом МОГФЭ наращиваемый твердый раствор есть результат химических реакций металлоорганических соединений над матричной поверхностью, на которую идет осаждение [8,9]. Соответственно, наращиваемый эпитаксиальный слой будет изоморфным соединению, на которое наращивается. Для образца C было экспериментально установлено, что рассогласование слоя тройного твердого раствора  $\text{InAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  и наращенного на него барьерного слоя  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$  достигало порядка  $3.5 \cdot 10^{-3}$  по отношению к подложке InAs [17]. При этом рассогласование, рассчитанное с использованием выражения (3), для слоя  $\text{InAs}_{0.405}\text{Sb}_{0.22}\text{P}_{0.375}$ , состав твердой фазы которого был получен из измерений спектров ФЛ при  $T = 300\text{ K}$ , демонстрировало хорошее согласие с экспериментальными данными, полученными из измерений РДА.

Оценку параметра кристаллической решетки многокомпонентного твердого раствора можно сделать на примере линейной аппроксимации, предложенной в работе [29]:

$$a_{\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x} = a_{\text{InAs}} \cdot (1 - x - y) + a_{\text{InSb}} \cdot y + a_{\text{InP}} \cdot x, \quad (3)$$

где  $a_i$  — параметр постоянной кристаллической решетки бинарного соединения, образующего четверной (квазитройной) твердый раствор  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$ . Используя данные из табл. 1 мы можем оценить рассогласование верхнего наращенного слоя относительно подложки InAs для образцов A и B, которое составило порядка  $0.5 \cdot 10^{-3}$  и  $2.1 \cdot 10^{-3}$  соответственно. Подобное изменение параметра решетки четверного твердого раствора было ранее наблюденно для одиночной квантовой ямы InAsSbP/InAs<sub>0.87</sub>Sb<sub>0.13</sub>/InAsSbP [21]. Так слой верхнего барьера InAsSbP с предварительным рассогласованием относительно подложки порядка  $-5 \cdot 10^{-3}$  демонстрировал рассогласование равное  $-1.2 \cdot 10^{-3}$  при наращивании на квантово-размерный слой тройного твердого раствора  $\text{InAs}_{0.87}\text{Sb}_{0.13}$  толщиной 5–20 nm.

Различие между образцами B и C заключалось в том, что в образце B активная область гетероструктуры представляла собой слой толщиной в 20 nm, тогда как в образце C узкозонный слой имел толщину 1200 nm. Следовательно, в образце B слой InAsSb может быть напряженным (упругое сжатие) в силу специфики формирования квантово-размерной конструкции, когда он располагается между толстыми барьерными слоями с близкими параметрами кристаллической решетки. Тогда, рассогласование квантово-размерного слоя относительно подложки InAs частично компенсируется за счет внутреннего напряжения гетероструктуры, и при всех прочих технологических условиях эпитаксиального процесса слой четверного твердого раствора InAsSbP наращивается на слой, который имеет эффективный параметр кристаллической решетки меньше, чем в случае

релаксированного толстого слоя (образец С). Соответственно ширина запрещенной зоны верхнего барьерного слоя InAsSbP, определяемая составом твердого раствора, будет меньше, чем в образце А, но больше, чем в образце С (табл. 1).

#### 4. Заключение

Таким образом, элементный состав матричной поверхности и наличие внутреннего напряжения между слоями эпитаксиальной гетероструктуры влияют на состав многокомпонентных твердых растворов, получаемых на поверхности соединений арсенида-антимонида индия методом МОГФЭ. Изменение состава накрывающих слоев InAsSbP определяет тип зонной энергетической диаграммы гетероструктуры In(As, Sb)/InAsSbP. Кроме того, наблюдается тенденция в изменении ширины запрещенной зоны и энергии залегания для локализованных состояний в запрещенной зоне твердого раствора в зависимости от степени внутреннего беспорядка верхнего барьерного слоя при отклонении от изоморфного состава относительно подложки InAs. Преобладание узкозонной составляющей твердой фазы в четверном твердом растворе над широкозонной составляющей выражается в уменьшении эффективной энергии залегания для центров локализации носителей заряда в запрещенной зоне эпитаксиального слоя.

#### Благодарности

Авторы выражают искреннюю признательность М. Мотыка и Т. Смолка за помощь в проведении фотолюминесцентных исследований и полезные обсуждения полученных результатов, Ю. Кудрявцев за помощь в проведении ВИМС-измерений.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] И.А. Андреев, М.А. Афраилов, А.Н. Баранов, М.П. Михайлова, К.Д. Моисеев, В.В. Шерстнев, В.Е. Уманский, Ю.П. Яковлев. Письма в ЖТФ **16**, 4, 27 (1990).
- [2] A.N. Baranov, A.N. Imenkov, V.V. Sherstnev, Yu.P. Yakovlev. Appl. Phys. Lett. **64**, 2480 (1993).
- [3] B. Lane, M. Razeghi. J. Cryst. Growth **221**, 679 (2000).
- [4] A. Behres, D. Puttjer, K. Heime. J. Cryst. Growth **195**, 373 (1998).
- [5] J. Devenson, R. Teissier, O. Cathabard, A.N. Baranov. Appl. Phys. Lett. **90**, 111118 (2007).
- [6] K.D. Moiseev, Yu.P. Yakovlev. Interface lasers with asymmetric band offset confinements. Chapter in book: Mid-Infrared Semiconductor Optoelectronics / Ed. A. Krier. Springer. Ser. in Opt. Sci. (2006). P. 219–235.
- [7] R.M. Biefeld, K.C. Baucom, S.R. Kurtz, D.M. Follstaedt. J. Cryst. Growth **133**, 38 (1993).
- [8] В.В. Романов, М.В. Байдакова, К.Д. Моисеев. ФТП **48**, 6, 753 (2014).
- [9] К.Д. Моисеев, В.В. Романов, Ю.А. Кудрявцев. ФТТ **58**, 11, 2203 (2016).
- [10] B. Lane, Z. Wu, A. Stein, J. Diaz, M. Razeghi. Appl. Phys. Lett. **74**, 3438 (1999).
- [11] T. Fukui, Y. Horikoshi. J. Jpn. Appl. Phys. **19**, L551 (1980).
- [12] C.J. Wu, G. Tsai, H.H. Lin. Appl. Phys. Lett. **94**, 211906 (2009).
- [13] К.Д. Моисеев, В.В. Романов. ФТТ **63**, 4, 475 (2021).
- [14] А.А. Семакова, М.С. Ружевич, В.В. Романов, Н.Л. Баженов, К.Д. Мынбаев, К.Д. Моисеев. ФТП **56**, 9, 876 (2022).
- [15] А.А. Семакова, В.В. Романов, Н.Л. Баженов, К.Д. Мынбаев, К.Д. Моисеев. ФТП **55**, 3, 277 (2021).
- [16] В.В. Романов, Э.В. Иванов, К.Д. Моисеев, А.А. Пивоварова, Ю.П. Яковлев. ФТП **54**, 2, 202 (2020).
- [17] T. Smolka, M. Motyka, V.V. Romanov, K.D. Moiseev. Materials **15**, 1419 (2022).
- [18] Д.Д. Фирсов, О.С. Комков. Письма в ЖТФ **39**, 23, 87 (2013).
- [19] T.J.C. Hosea, M. Merrick, B.N. Murdin. Phys. Status Solidi **202**, 7, 123 (2005).
- [20] J. Shao, W. Lu, F. Yue, X. Lü, W. Huang, Z. Li, S. Guo. Rev. Sci. Instrum. **78**, 1, 13111 (2007).
- [21] M. Kurka, M. Dyksik, W. Golletz, M. Środa, V.V. Romanov, K.D. Moiseev, M. Motyka. Appl. Phys. Exp. **12**, 115504 (2019).
- [22] Landolt-Börnstein. Handbook. Numerical Data. Ser. III. / Ed. O. Madelung. Springer, Berlin, Heidelberg (1982). 17a. 264 p.; / Ed. K.-H. Hellwege (1987). 22a. 305 p.
- [23] <http://www.matprop.ru/levels/index.php>
- [24] G. Tsai, D.L. Wang, H.H. Lin. J. Appl. Phys. **104**, 023535 (2008).
- [25] F.D. Auret, N.A. Bojarczuk, C.P. Schneider. J. Vac. Sci. Tech. B **3**, 853 (1985).
- [26] D. Bimberg, M. Sondergeld, E. Grobe. Phys. Rev. B **4**, 3451 (1971).
- [27] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, P. Gibart. J. Appl. Phys. **86**, 3721 (1999).
- [28] F. Luckert, M.V. Yakushev, C. Faugeras, A.V. Karotki, A.V. Mudryi, R.W. Martin. J. Appl. Phys. **111**, 093507 (2012).
- [29] L. Vegard. Z. Phys. **5**, 17 (1921).

Редактор Т.Н. Василевская