



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.911

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12224>**Фотолюминесценция сверхрешеток GaPNAs/GaP(N) и объемных слоев GaPN на подложках GaP****Е. В. Никитина^{1,2}, М. С. Соболев², Е. В. Пирогов², И. С. Махов³, А. М. Надточий³,
Е. И. Василькова²✉, Н. В. Крыжановская³**¹ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук»,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация²ФГБУ ВОН «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени
Ж. И. Алферова Российской академии наук»
ул. Хлопина, 8к3, лит. А, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация³ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
ул. Союза Печатников, д. 16, Санкт-Петербург 190008, Российская Федерация**Аннотация**

Добавление нескольких процентов азота в GaP или GaPAs позволяют получить твердые растворы GaPNAs, согласованные по параметру кристаллической решетки с кремниевой подложкой в большом диапазоне значений ширины запрещенной зоны, что дает возможность получения оптоэлектронных кремниевых интегральных схем. Однако материалы с небольшой долей азота являются мало изученными из-за сложности в эпитаксиальном выращивании четверных твердых растворов с тремя материалами V группы. Целью работы является исследование влияния температуры подложки во время эпитаксиального роста материалов разбавленных нитридов (твердого раствора GaPN и сверхрешеток GaPNAs/GaP(N)) на их оптические свойства, а также влияние температуры роста и конструкции сверхрешетки на ширину запрещенной зоны полученного материала.

Показано, что для образцов есть оптимальная температура роста: при температурах ниже оптимальной происходит преобладание безизлучательной рекомбинации на дефектах, а при температуре большей оптимальной происходит распад твердого раствора материала слоя GaPN на составляющие с большей и меньшей долей азота. Также были выполнены исследования затухания интенсивности фотолюминесценции во времени в изучаемых структурах при комнатной температуре, что позволило оценить влияние параметров роста и конструкции структур на время жизни неравновесных носителей заряда. Лучшее время жизни для структур со сверхрешетками было получено для GaPNAs/GaPN сверхрешетки и составило ~0.2 нс.

В результате были определены оптимальные температуры роста для объемных слоев GaPN и для GaPNAs/GaP(N) сверхрешеток, что приводит к увеличению интенсивности ФЛ и времени жизни носителей.

Ключевые слова: GaPN(As), сверхрешетки, фотолюминесценция**Источник финансирования:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №23-79-00032 (<https://rscf.ru/project/23-79-00032/>). Оптические измерения проводились на уникальной научной установке «Комплексный оптоэлектронный стенд» НИУ ВШЭ- Санкт-Петербург.**Для цитирования:** Никитина Е. В., Соболев М. С., Пирогов Е. В., Махов И. С., Надточий А. М., Василькова Е. И., Крыжановская Н. В. Фотолюминесценция сверхрешеток GaPNAs/GaP(N) и объемных слоев GaPN на подложках GaP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 490–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12224>**For citation:** Nikitina E. V., Sobolev M. S., Pirogov E. V., Makhov I. S., Nadtochiy A. M., Vasilkova E. I., Kryzhanovskaya N. V. Photoluminescence of GaPNAs/GaP(N) superlattices and bulk GaPN layers on GaP substrates. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 490–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12224>✉ Василькова Елена Игоревна, e-mail: elenvasilkov@gmail.com

©Никитина Е. В., Соболев М. С., Пирогов Е. В., Махов И. С., Надточий А. М., Василькова Е. И., Крыжановская Н. В. 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время основным материалом электроники, интегральной схемотехники и солнечной энергетики является кремний. С другой стороны, рекордсменами в солнечной энергетике являются многопереходные солнечные преобразователи на основе материалов АІІІВV, КПД которых на сегодняшний день для концентрированного солнечного излучения превышает 47 % [1]. Использование кремниевой подложки для многопереходного солнечного преобразователя на основе материалов АІІІВV в качестве верхних каскадов, затрудняет большое рассогласование постоянной решетки кремния и основных материалов АІІІВV. Среди всех бинарных АІІІВV материалов GaP имеет наименьшее рассогласование по параметру постоянной решетки с Si [1] (~ 0.37 % при комнатной температуре [2]). В обычных условиях GaP является непрямозонным материалом, что в определенной степени ограничивает его применение в оптоэлектронике, фотонике и фотовольтаике [3]. В последние десятилетия большое внимание уделяется изучению химических соединений фосфида галлия с азотом и мышьяком [4, 5], что связано с необычными свойствами этих материалов, а также с их большим потенциалом для различных применений в оптоэлектронике и фотонике. Было обнаружено [6], что при добавлении небольшого количества азота (~ 0.5 %) в GaP зонная структура материала становится прямозонной, при этом ширина запрещенной зоны уменьшается. К преимуществам GaPN над GaP также можно отнести улучшенную способность к интеграции с Si, поскольку постоянная решетки этого материала с добавлением азота уменьшается и может быть приближена к постоянной решетки кремния [7], что позволяет выращивать высококачественные слои. В работе [8] было показано, что дополнительное введение мышьяка позволяет получить твердые растворы GaPNAs, которые согласуются по параметру решетки с Si в большом диапазоне значений ширины запрещенной зоны (от 1.5 до 2.0 эВ). Теоретически было показано [9], что потенциально достижимые значения КПД трехпереходных солнечных элементов на основе решеточно-согласованных гетероструктур GaPNAs (2 эВ)/GaPNAs (1.5 эВ)/Si составляет 44.5 % при AM 1.5D.

Тем не менее, несмотря на преимущества разбавленных нитридов, добавление азота в слои приводит к возникновению глубоких центров безызлучательной рекомбинации, что ве-

дет к необходимости дальнейшего совершенствования технологии и поиску новых подходов к созданию материалов на основе твердых растворов GaPNAs, решеточно-согласованных с кремнием, годных для приборного применения. Одним из возможных решений – использование сверхрешетки вместо объемного материала. В [10] показано, что использование короткопериодной сверхрешетки GaAsSb/GaAsN приводит к улучшению кристаллических и оптических качеств материала по сравнению с GaAsSbN твердым раствором.

В данной работе мы исследуем влияние температуры подложки во время эпитаксиального роста структур с объемным слоем GaPN на интенсивность спектров фотолюминесценции (ФЛ), а также исследуем структуры со сверхрешетками GaPNAs/GaP и GaPNAs/GaPN, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменным источником азота на подложках GaP. Также были выполнены исследования затухания интенсивности фотолюминесценции во времени в изучаемых структурах при комнатной температуре, что позволило оценить влияние параметров роста и конструкции структур на время жизни неравновесных носителей заряда.

2. Экспериментальная часть

Исследуемые эпитаксиальные структуры были изготовлены методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменным источником азота на подложках GaP(100).

Для исследования влияния температуры подложки во время эпитаксиального роста на оптические свойства материала GaPN были изготовлены образцы N1, N2 и N3. В этих образцах на подложке GaP(100) выращивался буферный слой GaP толщиной 100 нм, затем выращивался слой GaPN толщиной 200 нм с мольной долей азота около 0.01 при температуре подложки 490, 470 и 505 °C соответственно, после чего структура завершалась слоем GaP толщиной 20 нм.

Также были изготовлены образцы, содержащие 12 периодов сверхрешетки, состоящей из слоев GaPNAs/GaP в матрице GaP (образцы N4 и N5) и GaPNAs/GaPN в матрице GaPN (образцы N6 и N7) с толщинами 7 нм/7 нм с мольной долей азота около 0.01. Мольная доля мышьяка в сверхрешетке образцов N4 и N5 составляет 0.1 и 0.17 соответственно, температура роста 510 °C. Мольная доля мышьяка в сверхрешетке образцов N6 и N7 составляет 0.2, а температура роста сверхрешетки составляет 520 и 490 °C соответ-

ственно (параметры исследуемых образцов показаны в табл. 1).

Данные структуры исследовались методом фотолюминесценции (ФЛ) в спектральном диапазоне от 500 до 800 нм при комнатной температуре. Для оптической накачки структур использовался He-Cd лазер (длина волны 325 нм, непрерывный режим работы). При исследовании эволюции спектров ФЛ образцов от мощности оптической накачки последняя варьировалась в диапазоне 0.05–3 мВт с помощью нейтрального градиентного фильтра, установленного на пути лазерного луча. Лазерный луч фокусировался с помощью линзы под нормальным углом падения, сигнал ФЛ собирался с помощью этой же линзы. Для детектирования сигнала ФЛ, пропущенного через монохроматор AndorSolis (решетка содержала 1200 штрихов/мм, угол блеска 500 нм), использовалась кремниевая ПЗС-матрица (Andor).

Исследование ФЛ с временным разрешением проводилось методом ап-конверсии на установке дифференциального измерения кинетики флуоресценции в видимом диапазоне FOG-100-DX-IR. Для стробирования и накачки образцов использовались лазерные импульсы длительностью 120 фс с частотой 80 МГц с длиной волны 780 нм, генерируемые перестраиваемым титан-сапфировым лазером CoherentMira 900D с максимальной средней мощностью 1.5 Вт. Стробирование оптического сигнала ФЛ происходило за счет его ап-конверсии с лазерным импульсом (т. е. сложения энергий фотонов) на нелинейном кристалле ВВО (β -BaV₂O₄ или бората β -бария), что позволило получить временное разрешение ~0.2 пс. Для возбуждения ФЛ образцов энергия импульсов титан-сапфирового лазера удваивалась с использованием нелинейного кристалла ВВО. Детектирование оптического сигнала ап-конверсии производилось в непрерывном режиме методом синхронного детектирования с использованием монохроматора и фотоэлектронного умножителя.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1а представлены спектры ФЛ при комнатной температуре гетероструктур с GaPN слоем (N 1, N 2 и N 3). Композиционный состав тройных и четверных твердых растворов определялся методом рентгеноструктурного анализа. Кривые качания около симметричного рефлекса (004) фосфида галлия для образцов N 1, N 2 и N 3 показали, что состав GaPN слоя для образцов одинаков и соответствует мольной доли азота около 0.01. Интенсивность ФЛ резко возрастает при увеличении температуры эпитаксиального роста слоя GaPN и отличается более, чем в 10 раз от образца с температурой роста 470 °С к образцу N3 с температурой роста 505 °С. Дальнейшее увеличение температуры подложки при эпитаксиальном росте объемного слоя GaPN приводит к распаду твердого раствора материала слоя GaPN на составляющие с большей и меньшей долей азота и резкому уменьшению интенсивности ФЛ.

На рис. 1б представлены зависимости интенсивности ФЛ структур с объемным слоем GaPN от плотности мощности оптической накачки для трех образцов. Для образца N3 эта зависимость хорошо описывается зависимостью $IPL = \eta I \alpha$, где IPL – интегральная интенсивность ФЛ, I – плотность мощности возбуждающего лазера, η – коэффициент. В образце N 3 показатель α практически равен единице во всем исследованном диапазоне мощностей накачки, что говорит о том, что основным механизмом рекомбинации является излучательная рекомбинация. Зависимость для образцов N 1 и N 2 имеет два выраженных участка. В области малых мощностей накачки зависимость имеет показатель близкий к 2, что связано с существенным вкладом безызлучательных переходов. Повышение мощности накачки приводит к линейному ходу зависимости, что связано с насыщением безызлучательной рекомбинации в слоях GaPN.

Мольной доли азота 0.01 в твердом растворе GaPN недостаточно для получения решеточ-

Таблица 1. Параметры роста образцов и полученные характеристики

Материал светоизлучающей области	Слой GaPN			Сверхрешетка GaPNAs/GaP		Сверхрешетка GaPNAs/GaPN	
	N 1	N 2	N 3	N 4	N 5	N 6	N 7
Образец							
Мольная доля As	–	–	–	0.1	0.17	0.2	0.2
Температура эпитаксиального роста, °С	490	470	505	510	510	520	490
α	1.8–1	1.8–1	1	1.15	1.1	1.2	1.6
$\tau_{1/e}$, пс	81	65	99	69	65	200	82

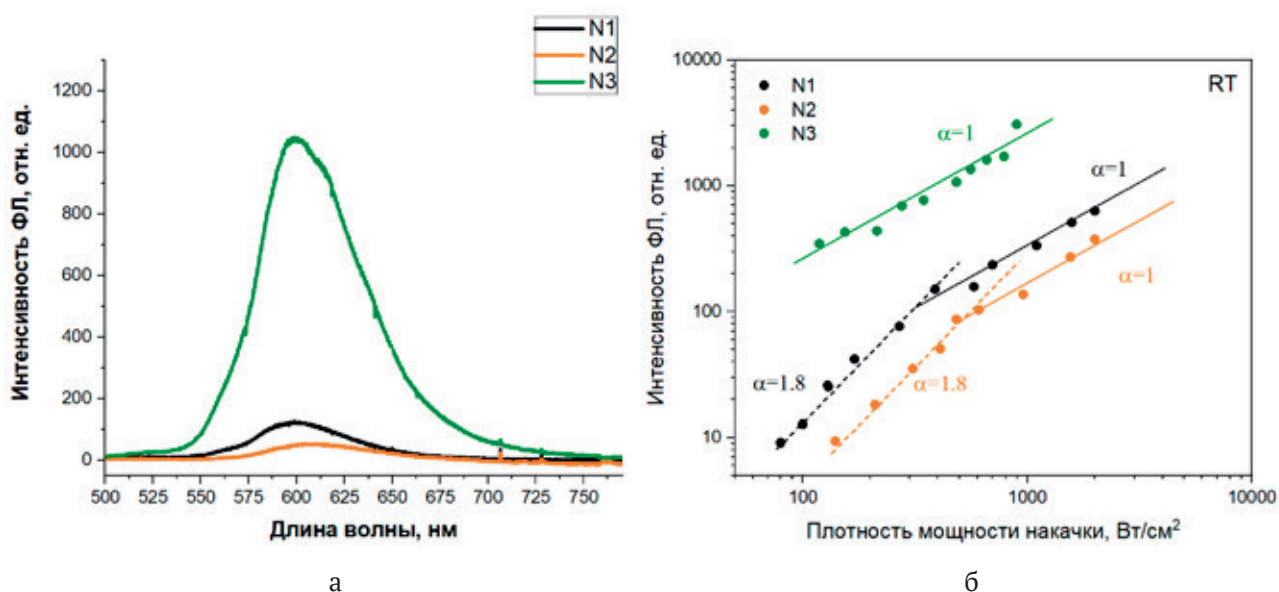


Рис. 1. Спектры ФЛ структур с объемным слоем GaPN на подложке GaP, полученные при комнатной температуре при плотности мощности оптической накачки 800 Вт/см^2 (а); зависимость интегральной интенсивности ФЛ от плотности мощности оптической накачки (б)

но-согласованного с кремнием материала. Увеличение мольной доли азота в слое GaPN приводит к резкому уменьшению интенсивности ФЛ [11], что свидетельствует о возрастающей плотности центров безызлучательной рекомбинации и невозможности использовать данный материал в качестве активной части фотоэлектрических преобразователей.

Одним из возможных решений данной проблемы является использование наноразмерных

сверхрешеток. На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции образцов с сверхрешетками GaPNAs/GaP (образцы N 4 и N 5) и GaPNAs/GaPN (образцы N 6 и N 7) при комнатной температуре. Спектры ФЛ образцов со сверхрешетками показали сдвиг волны ФЛ в длинноволновую область по сравнению с образцами с объемным слоем GaPN и увеличение пиковой интенсивности ФЛ. Как уже упоминалось выше, образцы N 4 и N 5 с GaPNAs/GaP сверхрешетками были выращены при одина-

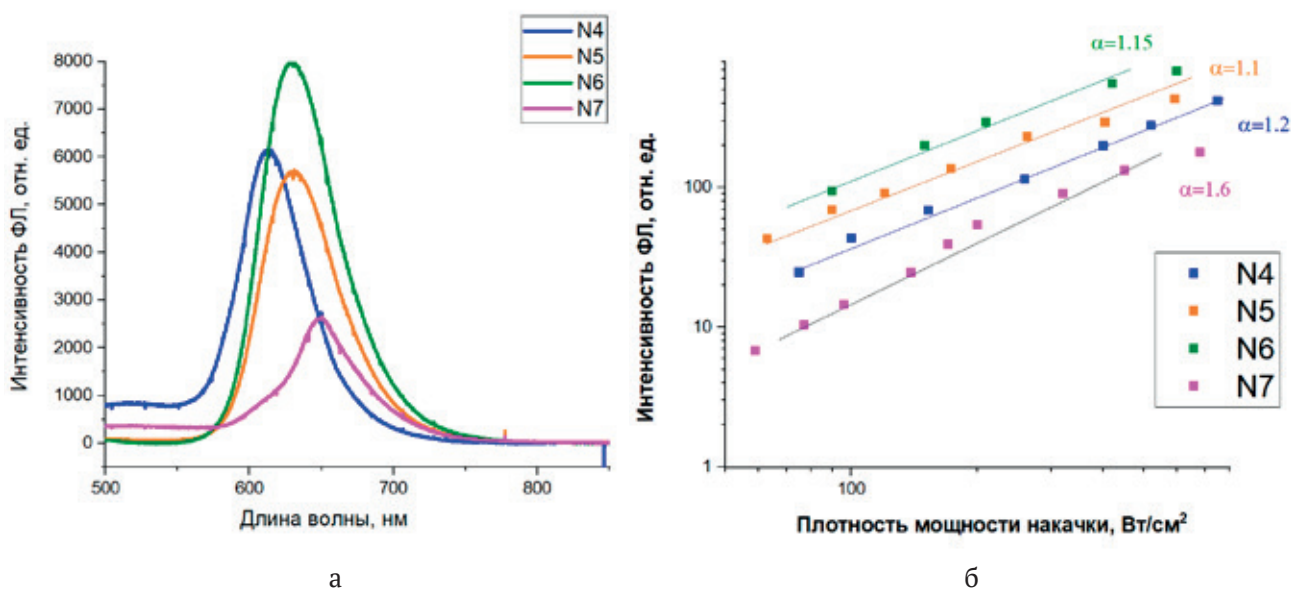


Рис. 2. Спектры ФЛ структур со сверхрешетками GaPNAs/GaP (образцы N4 и N5) и GaPNAs/GaPN (образцы N6 и N7) на подложке GaP при комнатной температуре при плотности мощности оптической накачки 600 Вт/см^2 (а); зависимость интегральной интенсивности ФЛ от плотности мощности оптической накачки при комнатной температуре (б)

ковых условиях роста с мольной долей мышьяка 0.1 и 0.17 соответственно. При увеличении мольной доли мышьяка в сверхрешетке интенсивность ФЛ остается практически неизменной, а длина волны максимума интенсивности полосы ФЛ смещается с 615 до 630 нм. Дальнейший сдвиг волны ФЛ в длинноволновую область возможен при использовании сверхрешеток GaPNAs/GaP. Образцы N 6 и N 7 со сверхрешетками GaPNAs/GaP выращивались при одинаковых потоках мышьяка и азота (мольная доля мышьяка 0.2, мольная доля азота 0.01), но имели разную температуру роста активной области – 520 и 490 °C соответственно. Длина волны, соответствующая пику полосы ФЛ образца N 6, совпадает с длиной волны для образца N 5 и составляет 630 нм, что свидетельствует о переиспарении мышьяка с поверхности при повышенной температуре во время эпитаксиального роста. Уменьшение температуры роста приводит к значительному увеличению длины волны пика интенсивности ФЛ до 650 нм, что свидетельствует о большем встраивании мышьяка и азота в эпитаксиальные слои, при этом интенсивность ФЛ уменьшается примерно в 3 раза по сравнению с аналогичной сверхрешеткой, выращенной при 520 °C.

На рис. 2б представлены зависимости интенсивности ФЛ структур с сверхрешетками GaPNAs/GaP и GaPNAs/GaP при комнатной температуре от плотности мощности оптической накачки. Сравнение наклонов зависимостей позволяет оценить вклад безызлучательной рекомбинации и дефектность структур. Видно, что для образцов N 4, N 5 и N6 зависимость хорошо описывается соотношением $IPL = \eta I \alpha$ с показателем α практически равным единице (1.1–1.2), что указывает на то, что основным механизмом рекомбинации является излучательная рекомбинация. В образце N 7 с GaPNAs/GaP сверхрешеткой преобладает рекомбинация на дефектах ($\alpha = 1.6$).

В [9] было показано, что на эффективность работы многопереходных GaPNAs/Si солнечных элементов также сильно влияет такой важный параметр материала, как время жизни неосновных носителей заряда. Поэтому нами были выполнены исследования кинетики фотолюминесценции структур с объемным слоем GaPN и сверхрешетками GaPNAs/GaP и GaPNAs/GaP при комнатной температуре. На рис. 3 представлены зависимости спада интенсивности ФЛ от времени для длины волны света, соответствующей пику интенсивности ФЛ.

Так, структуры демонстрируют временную эволюцию интенсивности ФЛ, несколько отклоняющуюся от моноэкспоненциального спада. Характерные времена спада интенсивности ФЛ мы оценивали по уровню $1/e$. За исключением образца N 6, структуры показали близкое время спада ФЛ порядка 100 пс. Образец N 3 показал самое большое время жизни для исследуемых образцов с слоем GaPN–0.1 нс. Лучшее время жизни для структур со сверхрешетками было получено для GaPNAs/GaP сверхрешетки для образца N6 и составило ~0.2 нс.

В табл. 1 представлены основные параметры исследуемых образцов и основные полученные характеристики.

4. Выводы

В настоящей работе были проведены исследования влияния на оптические свойства материала GaPN температуры эпитаксиального роста. Было показано, что увеличение температуры вплоть до 505 °C для объемных слоев GaPN и 520 °C для GaPNAs/GaP(N) сверхрешеток приводит к значительному снижению безызлучательной рекомбинации на дефектах, что приводит к увеличению интенсивности ФЛ и времени жизни носителей. Использование GaPNAs/GaP и GaPNAs/GaP сверхрешеток позволяет изменять длину волны излучения до 650 нм.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

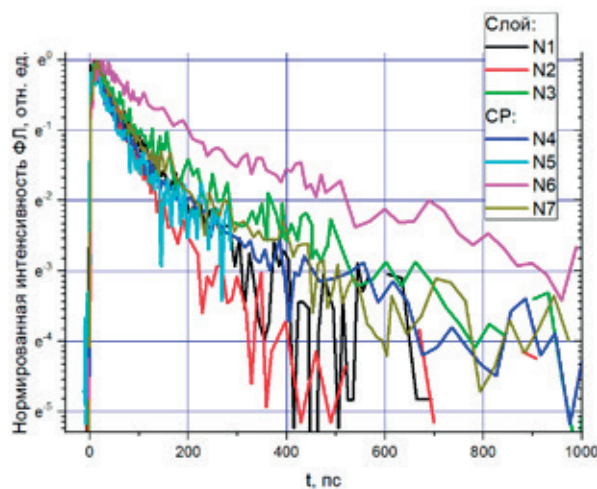


Рис. 3. Зависимости спада нормированной интенсивности ФЛ от времени, полученные при комнатной температуре

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Green M. A., Dunlop E. D., Siefert G., ... Hao X. Solar cell efficiency tables (Version 61) *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2023;31: 3–16. <https://doi.org/10.1002/pip.3646>

2. Ang Zhou. *Analyse structurales de pseudo-substrats Gap/Si et d'hétérostructures CIGS/GaP/Si pour des applications photovoltaïques*. Matériaux. INSA de Rennes, 2019. Français. Available at: <https://theses.hal.science/tel-02924619/document>

3. Greil J., Assali S., Isono Y., ... Haverkort J. E. M. Optical properties of strained wurtzite gallium phosphide nanowires. *Nano Letters*. 2016;16(6): 3703–3709. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01038>

4. Kunert B., Volz K., Koch J., Stolz W. Direct-band-gap Ga(NAsP)-material system pseudomorphically grown on GaP substrate. *Applied Physics Letters*. 2006;88: 182108. <https://doi.org/10.1063/1.2200758>

5. Ilahi S., Almosni S., Chouchane F., ... Cornet C. Optical absorption and thermal conductivity of GaAsPN absorbers grown on GaP in view of their use in multijunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015;141: 291. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.003>

6. Shan W., Walukiewicz W., Yu K. M., ... Tu C. W. Nature of the fundamental band gap in GaN_xP_{1-x} alloys. *Applied Physics Letters*. 2000;76: 3251. <https://doi.org/10.1063/1.126597>

7. Furukawa Y., Yonezu H., Morisaki Y., Moon S.-Y., Ishiji S., Wakahara A. Monolithic implementation of elemental devices for optoelectronic integrated circuit in lattice-matched Si/III–V–N alloy layers. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2006;45(9L): L920. <https://doi.org/10.1143/jjap.45.L920>

8. Geisz J. F., Friedman D. J. III–N–V semiconductors for solar photovoltaic applications. *Semiconductor Science and Technology*. 2002;17(8): 769–777. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/17/8/305>

9. Кудряшов Д. А., Гудовских А. С., Никитина Е. В., Егоров А. Ю. Разработка конструкции многопереходных солнечных элементов на основе гетероструктур GaPNs/Si методом компьютерного моделирования. *Физика и техника полупроводников*. 2014;48(3): 396–401. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21310756>

10. Gonzalo A., Utrilla A. D., Reyes D. F., ... Ulloa J. M. Strain-balanced type-II superlattices for efficient multi-junction solar cells. *Scientific Reports*. 2017;7: 4012. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04321-4>

11. Henini M. *Dilute nitride semiconductors*. Elsevier; 2005. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044502-1.X5000-8>

Информация об авторах

Екатерина Викторовна Никитина, к. ф.-м. н., в. н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6800-9218>
mail.nikitina@mail.ru

Максим Сергеевич Соболев, к. ф.-м. н., заведующей лабораторией, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8629-2064>
sobolevsms@gmail.com

Евгений Викторович Пирогов, н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7186-3768>
zzzavr@gmail.com

Махов Иван Сергеевич, к. ф.-м. н., н. с., Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4527-1958>
imahov@hse.ru

Алексей Михайлович Надточий, к. ф.-м. н., в. н. с., Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0982-907X>
anadtochiy@hse.ru

Елена Игоревна Василькова, аспирант, инженер, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алферова РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0349-7134>
elenvasilkov@gmail.com

Крыжановская Наталья Владимировна, д. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4945-9803>
nkryzhanovskaya@hse.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023; одобрена после рецензирования 30.11.2023; принята к публикации 08.12.2023; опубликована онлайн 01.10.2024.