

УДК 538.958

EDN: VXOKZU DOI: 10.31429/vestnik-20-2-63-69

## Гетероструктуры $\text{Ga}_z\text{In}_{1-z}\text{P}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}/\text{InSb}$ для термофотозлектрических преобразователей

М. Л. Лунина<sup>1</sup>, Л. С. Луни<sup>1,3</sup>, А. С. Пащенко<sup>1,3</sup>, А. В. Донская<sup>2</sup>,  
М. С. Столяров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, пр. Чехова, д. 41, Ростов-на-Дону, 344006, Россия

<sup>2</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, ул. Просвещения, д. 132, Новочеркасск, 346428, Россия

<sup>3</sup> Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355017, Россия

✉ Луни Леонид Сергеевич; ORCID 0000-0002-5534-9694; e-mail: [lunin\\_ls@mail.ru](mailto:lunin_ls@mail.ru)

**Аннотация.** Методом зонной перекристаллизации градиентом температуры выращены гетероструктуры  $\text{GaInPAsSb}/\text{InSb}$  для термофотозлектрических (ТФЭ) преобразователей, работающих в интервале длин волн 1800–5600 нм. Использование пятикомпонентных твердых растворов  $\text{GaInPAsSb}$  в качестве активной области термофотопреобразователей позволяет повысить величину внешнего квантового выхода до 0,95 в спектральном диапазоне 2700–4700 нм.

**Ключевые слова:** гетероструктуры, ширина запрещенной зоны, спинодальный распад, фотолюминесценция, спектральные характеристики.

**Финансирование.** Выращивание экспериментальных образцов и расчеты спинодальных распадов выполнены в рамках государственного задания ФИЦ ЮНЦ РАН № 122020100254-3. Измерение спектральных характеристик выполнено с использованием ресурсов центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета и при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0029 (соглашение № 075-15-2021-687).

**Цитирование:** Лунина М. Л., Луни Л. С., Пащенко А. С., Донская А. В., Столяров М. С. Гетероструктуры  $\text{Ga}_z\text{In}_{1-z}\text{P}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}/\text{InSb}$  для термофотозлектрических преобразователей // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2023. Т. 20, № 2. С. 63–69. EDN: VXOKZU. DOI: 10.31429/vestnik-20-2-63-69

Поступила 13 июня 2023 г. После доработки 15 июня 2023 г. Принято 17 июня 2023 г. Публикация 30 июня 2023 г.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Идея/концепция работы (Лунина М.Л., Луни Л.С.), проведение экспериментов (Пащенко А.С., Лунина М.Л.), вычислений, расчетов, анализ данных (Луни Л.С., Пащенко А.С., Столяров М.С.), написание статьи (Луни Л.С., Донская А.В.), внесение правок, утверждение окончательного варианта (Лунина М.Л., Пащенко А.С.).

© Автор(ы), 2023. Статья открытого доступа, распространяется по лицензии [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

## $\text{Ga}_z\text{In}_{1-z}\text{P}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}/\text{InSb}$ Heterostructures for Thermophotovoltaic Converters

M. L. Lunina<sup>1</sup>, L. S. Lunin<sup>1,3</sup>, A. S. Pashchenko<sup>1,3</sup>, A. V. Donskaya<sup>2</sup>, M. S. Stolyarov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 41, Chekhov ave., Rostov-on-Don, 344006, Russia

<sup>2</sup> Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 132, Prosveshcheniya st., Novocherkassk, 346428, Russia

<sup>3</sup> North-Caucasian Federal University, 1, Pushkina st., Stavropol, 355017, Russia

✉ Leonid S. Lunin; ORCID 0000-0002-5534-9694; e-mail: [lunin\\_ls@mail.ru](mailto:lunin_ls@mail.ru)

**Abstract.** The  $\text{GaInPAsSb}$  solid solution is used to create optoelectronic devices in the visible and IR spectral ranges. A necessary condition for increasing the efficiency of thermophotovoltaic converters is a high degree of crystallographic perfection of heterostructures. However, the preparation of  $\text{GaInPAsSb}$  solid solutions is associated with a number of difficulties. It has wide areas of immiscibility, a high probability of the formation of non-stoichiometric compositions. The aim of this work is to grow  $\text{GaInPAsSb}/\text{InSb}$  heterostructures with high photoluminescent characteristics.  $\text{GaInPAsSb}/\text{InSb}$  heterostructures were grown by the method of zone recrystallization with a temperature gradient in the temperature range 753–873 K, determined from the study of liquidus temperatures. The manufacturing technique consists in the crystallization of a solution-melt of pure In, Ga, P, Sb, As components on an InSb substrate. A liquid zone with a thickness of 20–150 nm replenishment of liquid phase  $\text{InPSbAs}$  polycrystalline to create a uniform distribution of components

over the thickness of the epitaxial layer. Based on the analysis of “liquid–solid” phase equilibria within the framework of the simple solution model, the technological parameters of the heteroepitaxial growth of GaInPAsSb solid solutions in the composition range  $0.01 \leq x \leq 0.30$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.45$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.60$ . With an increase in the concentration of phosphorus in the solid solution, the mismatch in the lattice periods of the layer and substrate  $\delta a$  increases. However, the mismatch between the lattice periods of the substrate and the solid solution layer by a value of  $\delta a \geq 0.01\%$  causes stresses at the heterointerface, which prevent spinodal decomposition, increasing the region of existence of GaInPAsSb solutions. The photoluminescence spectra of GaInAsSb/InSb and GaInPAsSb/InSb heterostructures are compared with the active region in the layer. It is shown that the addition of phosphorus to GaInAsSb leads to an increase in the intensity and a decrease in the emission bandwidth at half the height of the peaks. This indicates an improvement in the crystalline properties of the films. As a result, the use of five-component GaInPAsSb solid solutions as the active area of thermophotovoltaic converters makes it possible to increase the external quantum efficiency to 0.95 in the spectral range 2700–4700 nm.

**Keywords:** heterostructures, band gap, spinodal decomposition, photoluminescence, spectral characteristics.

**Funding.** Growth of experimental samples and calculations of spinodal decomposition were carried out within the framework of the state task of the Federal Research Center of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences No. 122020100254-3. The spectral characteristics were measured using the resources of the North Caucasus Federal University and with the financial support of the Russian Ministry of Education and Science, unique project identifier RF-2296.61321X0029 (agreement No. 075-15-2021-687).

**Cite as:** Lunina, M.L., Lunin, L.S., Pashchenko, A.S., Donskaya, A.V., Stolyarov, M.S.,  $Ga_zIn_{1-z}P_xAs_ySb_{1-x-y}/InSb$  heterostructures for thermophotovoltaic converters. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2023, vol. 20, no. 2, pp. 63–69. DOI: 10.31429/vestnik-20-2-63-69

Received 13 June 2023. Revised 15 June 2023. Accepted 17 June 2023. Published 30 June 2023.

The authors declare no competing interests. The idea/concept of the work (Lunina M.L., Lunin L.S.), experiments (Pashchenko A.S., Lunina M.L.), calculations, data analysis (Lunin L.S., Pashchenko A.S., Stolyarov M.S.), writing the article (Lunin L.S., Donskaya A.V.), making corrections, approval of the final version (Lunina M.L., Pashchenko A.S.).

© The Author(s), 2023. The article is open access, distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) license.

## Введение

Многокомпонентные твёрдые растворы на основе соединений  $A^3B^5$  широко используются для создания оптоэлектронных приборов в видимом и ИК-диапазонах спектра [1–8]. К таким материалам, в частности, относятся твёрдые растворы GaInPAsSb [9]. Такие твёрдые растворы обладают следующими преимуществами: возможность независимого управления шириной запрещённой зоны, периодом решетки.

В таких изопериодных гетероструктурах уменьшается вероятность образования дефектов и, соответственно, улучшаются их люминесцентные характеристики [10], что является необходимым условием эффективности работы ТФЭ-преобразователей.

Однако получение твёрдых растворов GaInPAsSb сопряжено с рядом трудностей: наличие обширных областей несмешиваемости и спиноподобного распада, узкий интервал значений переохлаждения необходимого для эпитаксиального роста из жидкой фазы, вероятность формирования нестехиометрических составов и т.д. [10, 11].

Цель настоящей работы состоит в получении твёрдых растворов GaInPAsSb на подложках InSb и исследовании их спектральных характеристик для применения в термофотозлектрических преобразователях.

## 1. Выращивание и исследование свойств гетероструктуры

Для выращивания твёрдых растворов GaInPAsSb на подложках InSb необходим теоретический анализ их устойчивости к спиноподобному распаду. На основе ранее описанной авторами методики [10] был проведен расчёт спиноподобных изотерм и областей несмешиваемости в гетероструктурах GaInPAsSb/InSb. На рис. 1 приведены линии спиноподобия при 773 К для твёрдого раствора GaInPAsSb без учёта возможного влияния упругих напряжений на границе

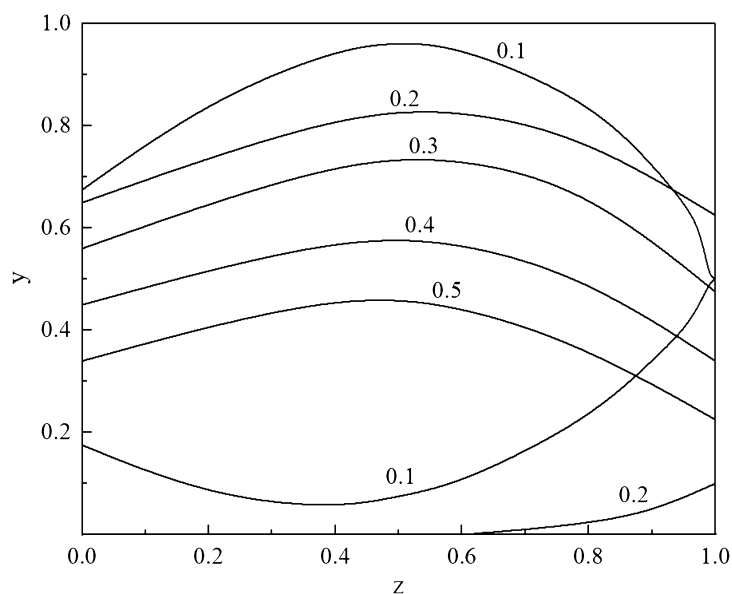


Рис. 1. Области спинопального распада твёрдого раствора GaInPAsSb

Fig. 1. Regions of spinodal decomposition of the GaInPAsSb solid solution

слой–подложка. Видно, что значительная часть составов попадает в зону распада. Тем не менее, даже при небольшом отклонении от изопериодных составов появляются напряжения по причине рассогласования периодов решёток слоя и подложки, которые сужают область спинопального распада [10, 11]. Расчёты показали, что при снижении температуры ширина области существования твёрдых растворов GaInPAsSb уменьшается в соответствии со значениями мольных избыточных функций смешения компонентов в твёрдой фазе [10].

Гетероструктуры GaInPAsSb/InSb были получены методом зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ) [10]. Принципиальное отличие метода ЗПГТ от метода жидкофазной эпитаксии заключается в последовательной перекристаллизации блока-источника жидкой зоной под действием температурного градиента, диффузии компонентов в расплаве к подложке и кристаллизации на ней.

В качестве жидкой зоны использовался раствор-расплав чистых компонентов In, Ga, P, Sb, As. Толщина жидкой зоны изменялась в диапазоне 20–150 нм. Перекристаллизуемый источник представлял собой поликристалл InPSbAs для гетероструктур постоянного состава. Методика изготовления таких композиций описана ранее в [10]. Полученные сэндвичи «InSb – жидкая зона (In–Ga–P–Sb–As) – поликристалл» подвергались перекристаллизации в поле температурного градиента в интервале температур 753–873 К. Такой выбор диапазона был сделан в результате исследований температур ликвидуса для каждого отдельного состава с помощью визуально-термического анализа [10]. На основе анализа фазовых равновесий «жидкость–твёрдое» в рамках модели простых растворов были определены технологические параметры гетероэпитаксиального выращивания твёрдых растворов GaInPAsSb в диапазоне составов  $0,01 \leq x \leq 0,73$ ,  $0,01 \leq y \leq 1,00$ ,  $0,01 \leq z \leq 0,93$  (рис. 2а). Видно, что с ростом фосфора ( $x$ ) уменьшается диапазон составов ( $y$  и  $z$ ), при этом рассогласование по периодам решёток слоя и подложки  $\delta a$  растёт (рис. 2б). Измерение фотолюминесценции (ФЛ) осуществлялось с использованием лазера 799 нм мощностью 12 мВт. Регистрация спектров фотолюминесценции осуществлялась с использованием фотодетектора PbS.

По методике [7] проведен расчёт спинопальных изотерм и областей несмешиваемости в гетеросистеме GaInPAsSb–InSb. Область несмешиваемости существенно расширяется с уменьшением содержания фосфора (рис. 1) и, следовательно, всё больше составов попадает в эту область. Однако рассогласование периодов решёток подложки и слоя твёрдого раствора на величину

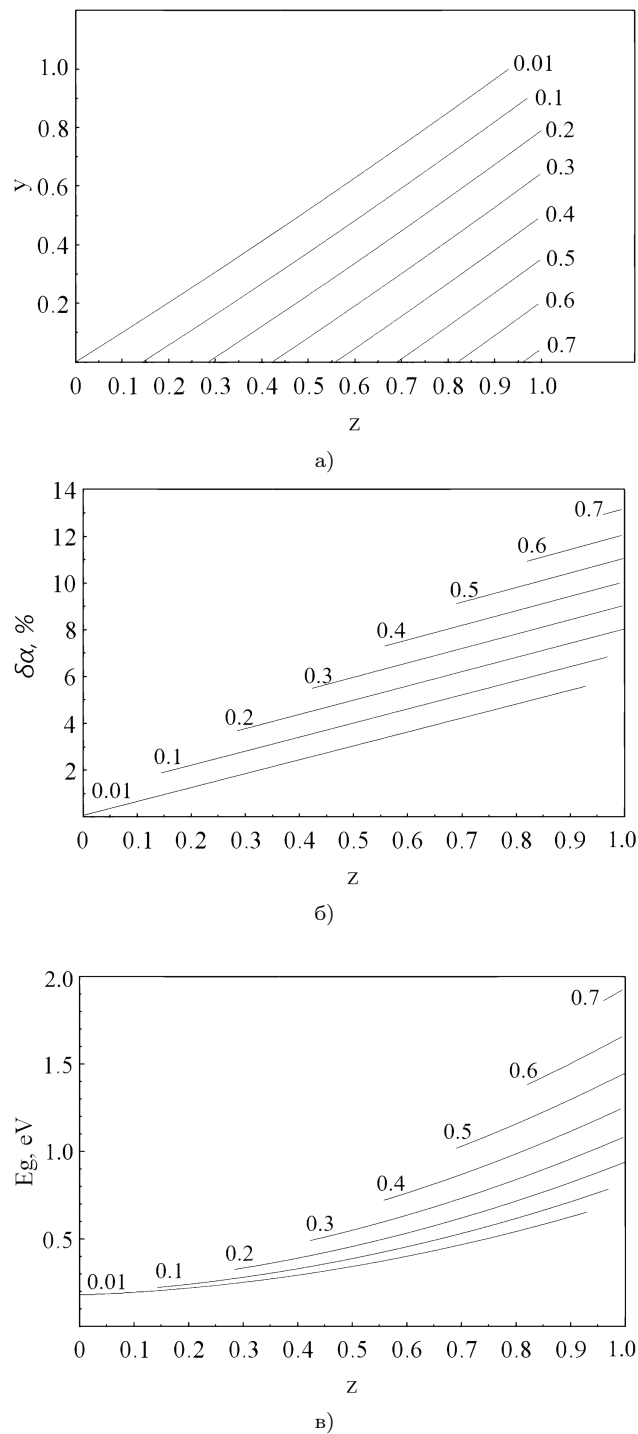


Рис. 2. Концентрационные зависимости от: а) состава; б) степени рассогласования кристаллических решёток слой-подложка; в) ширины запрещённой зоны

Fig. 2. Concentration dependences on: а) composition; б) the degree of mismatch of crystal lattices layer-substrate; в) band gap

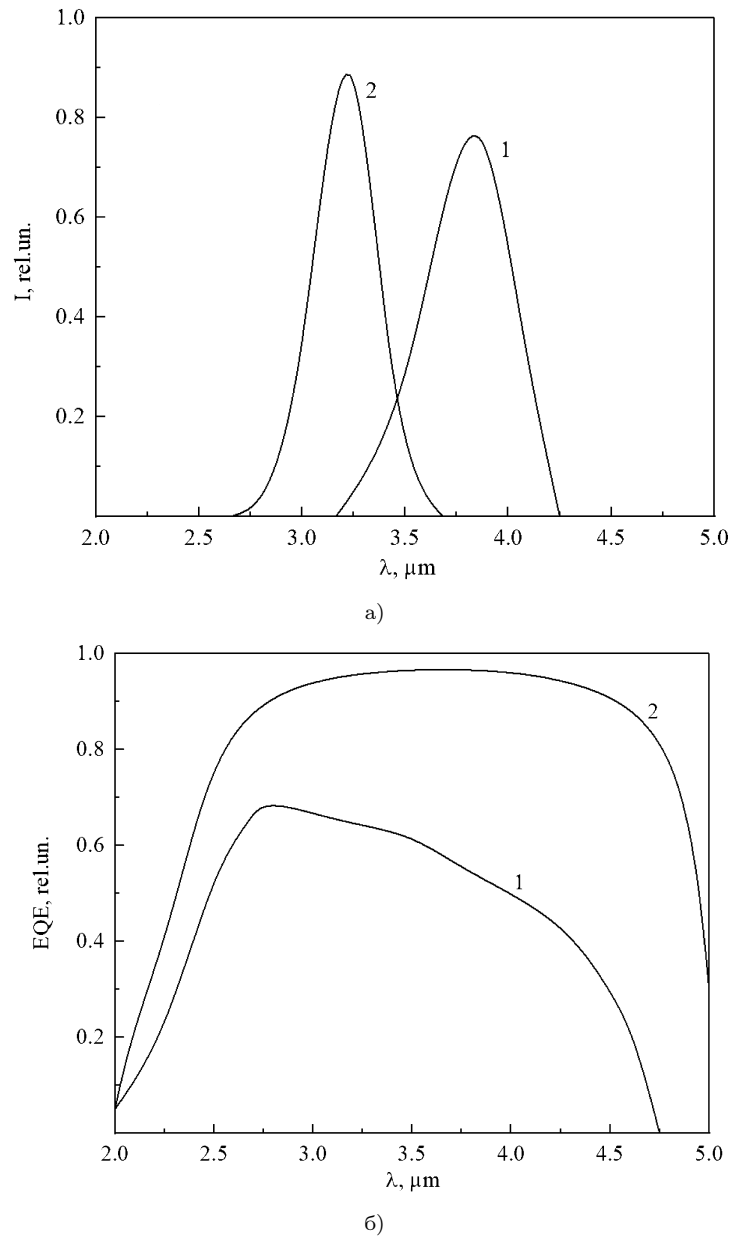


Рис. 3. а) спектры фотолюминесценции твёрдых растворов GaInPAsSb и GaInAsSb на подложке InSb; б) спектры внешнего квантового выхода гетероструктур p-GaInAsSb/n-GaInAsSb/n-InSb (1), p-GaInPAsSb/n-GaInPAsSb/n-InSb (2)

Fig. 3. a) photoluminescence spectra of GaInPAsSb and GaInAsSb solid solutions on an InSb substrate; б) external quantum yield spectra of p-GaInAsSb/n-GaInAsSb/n-InSb (1), p-GaInPAsSb/n-GaInPAsSb/n-InSb (2) heterostructures

$\delta a \geq 0,01$  % вызывает напряжения на гетерогранице, которые предотвращают спиноподальный распад, увеличивая область существования растворов GaInPAsSb [7, 8].

Эпитаксиальные слои твёрдых растворов  $Ga_zIn_{1-z}P_xAs_ySb_{1-x-y}$ , были получены в области составов  $0,01 \leq x \leq 0,30, 0,01 \leq y \leq 0,45, 0,01 \leq z \leq 0,60$ . Ширина запрещённой зоны изменялась в пределах необходимых для эффективного ТФЭ-преобразования:  $0,22 \leq E_g \leq 0,68$  эВ (рис. 2в).

Спектры ФЛ твёрдых растворов GaInAsSb (кривая 1) и GaInPAsSb (кривая 2), измеренные при 77 К (рис. 3а), имели один пик, обусловленный испусканием, связанным с краем запрещенной зоны. Добавление фосфора в GaInAsSb приводит к увеличению интенсивности и уменьшению ширины полосы излучения на половине высоты пиков, что указывает на улучшение кристаллических свойств плёнок [8]. Спектры квантового выхода гетероструктур p-GaInAsSb/n-GaInAsSb/n-InSb (кривая 1), p-GaInPAsSb/n-GaInPAsSb/n-InSb (кривая 2) приведены на рис. 3б. Видно, что использование в качестве активной области ТФЭ-преобразователя пятикомпонентного твёрдого раствора GaInPAsSb, позволяет повысить внешний квантовый выход до ~ 95 % и расширить диапазон длин волн до 5600 нм.

## Заключение

Таким образом, впервые получены гетероструктуры  $Ga_zIn_{1-z}P_xAs_ySb_{1-x-y}/InSb$  ( $0,01 \leq x \leq 0,30$ ,  $0,01 \leq y \leq 0,45$ ,  $0,01 \leq z \leq 0,60$ ). Исследованы спектральные характеристики гетероструктур  $Ga_zIn_{1-z}P_xAs_ySb_{1-x-y}/InSb$  в интервале длин волн 1800–5600 нм. Показана перспективность их использования для ТФЭ-преобразователя в ИК-диапазоне.

## Литература [References]

1. Malevskaya, A.V., Kalyuzhnyy, N.A., Malevskii, D.A., Mintairov, S.A., Nakhimovich, M.V., Soldatenkov, F.Y., Shvarts, M.Z., Andreev, V.M., Nadtochiy, A.M., Infrared (850 nm) light-emitting diodes with multiple InGaAs quantum wells and “back” reflector. *Semiconductors*, 2021, vol. 55, pp. 686–690. DOI: [10.1134/S1063782621080121](https://doi.org/10.1134/S1063782621080121)
2. Малевская, А.В., Калюжный, Н.А., Минтаиров, С.А., Салий, Р.А., Малевский, Д.А., Нахимович, М.В., Ларионов, В.Р., Покровский, П.В., Шварц, М.З., Андреев, В.М., Высокоэффективные (EQE=37.5%) инфракрасные (850 нм) светодиоды с брэгговским и зеркальным отражателями. *Физика и техника полупроводников*, 2021, т. 55, № 12, с. 1218–1222. [Malevskaya, A.V., Kalyuzhnyy, N.A., Mintairov, S.A., Salii, R.A., Malevskii, D.A., Nakhimovich, M.V., Larionov, V.R., Pokrovskii, P.V., Shvarts, M.Z., Andreev, V.M., High efficiency (EQE=37.5%) infrared (850 nm) light-emitting diodes with bragg and mirror reflectors. *Semiconductors*, 2021, vol. 55, no. 12, pp. 1218–1222. (in Russian)] DOI: [10.21883/FTP.2021.12.51709.9711](https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51709.9711)
3. Lang, R., Schön, J., Lefevre, J., Boizot, B., Dimroth, F., Lackner, D., Radiation hardness and post irradiation regeneration behavior of GaInAsP solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, vol. 211, pp. 110551–11057. DOI: [10.1016/j.solmat.2020.110551](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110551)
4. Khvostikov, V.P., Pokrovskii, P.V., Khvostikova, O.A., Pan'chak, A.N., Andreev, V.M., High-efficiency AlGaAs/GaAs photovoltaic converters with edge input of laser light. *Technical Physics Letters*, 2018, vol. 44, no. 9, pp. 776–778. DOI: [10.1134/S1063785018090079](https://doi.org/10.1134/S1063785018090079)
5. Потапович, Н.С., Нахимович, М.В., Хвостиков, В.П., Фотоэлектрические преобразователи узкополосного излучения на основе гетероструктур InGaAsP/InP. *Физика и техника полупроводников*, 2021, т. 55, №11, с. 1091–1094. [Potapovich, N.S., Nakhimovich, M.V., Khvostikov, V.P., InGaAsP/InP photovoltaic converters for narrow-band radiation. *Semiconductors*, 2021, vol. 55, no. 11, pp. 1091–1094. (in Russian)] DOI: [10.21883/FTP.2021.11.51566.9688](https://doi.org/10.21883/FTP.2021.11.51566.9688)
6. Liu, R., Shterengas, L., Stein, A., Kipshidze, G., Zakharov, D., Kisslinger, K., Belenky, G.L., Photonic crystal surface emitting diode lasers with  $\lambda$  near 2  $\mu$ m. *Photonics*, 2022, vol. 9, no. 12, pp. 891–898. DOI: [10.3390/photonics9120891](https://doi.org/10.3390/photonics9120891)
7. Cheng, H., Lin, S., Li, Z., Sun, K., Lee, C., PCSEL performance of type-I InGaAsSb double-QWs laser structure prepared by MBE. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 2, pp. 317–326. DOI: [10.3390/ma12020317](https://doi.org/10.3390/ma12020317)
8. Gastellóu, E., García, R., Herrera, A.M., Ramos, A., García, G., Robles, M., Rodríguez, J.A., Ramírez, Y.D., Carrillo, R.C., Isotherm theoretical study of the  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  quaternary alloy using the regular solution approximation for its possible growth via liquid-phase epitaxy at low temperatures. *Entropy*, 2022, vol. 24, no. 12, pp. 1711–1718. DOI: [10.3390/e24121711](https://doi.org/10.3390/e24121711)
9. Айдаралиев, М., Зотова, Н.В., Карандашев, С.А., Матвеев, Б.А., Ременный, М.А., Стус, Н.М., Талалакин, Г.Н., Шустов, В.В., Кузнецов, В.В., Когновицкая, Е.А., Изопериодные структуры GaInPAsSb/InAs для приборов инфракрасной оптоэлектроники. *Физика и техника полупроводников*, 2002, т. 36, №8, с. 1010–1015. [Aydaraliev, M., Zotova, N.V., Karandashov, S.A., Matveev, B.A., Remennyi, M.A., Stus', N.M., Talalakin, G.N., Kuznetsov, V.V., Kognovitskaya, E.A., GaInPAsSb/InAs

isoperiodic structures for infrared optoelectronic devices. *Semiconductors*, 2002, vol. 36, no. 8, pp. 1010–1015. (in Russian)]

10. Алфимова, Д.Л., Лунин, Л.С., Лунина, М.Л., Пащенко, А.С., Чеботарев, С.Н., Выращивание и свойства изопериодных твердых растворов GaInPSbAs на подложках арсенида индия. *Физика твердого тела*, 2016, т. 58, №9, с. 1695–1700. [Alfimova, D.L., Lunin, L.S., Lunina, M.L., Pashchenko, A.S., Chebotarev, S.N., Growth and properties of isoperiod GaInPSbAs solid solutions on indium arsenide substrates. *Physics of the Solid State*, 2016, vol. 58, no. 9, pp. 1695–1070. (in Russian)]
11. Лунин, Л.С., Лунина, М.Л., Алфимова, Д.Л., Пащенко, А.С., Пащенко, О.С., Морфология и структурные свойства эпитаксиальных пленок AlGaInSbAs, выращенных на подложках InAs. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2021, т. 33, №5, с. 33–41. [Lunin, L.S., Lunina, M.L., Alfimova, D.L., Pashchenko, A.S., Pashchenko, O.S., Morphology and structural properties of AlGaInSbAs epitaxial films grown on InAs substrates. *Journal of surface investigation: X-Ray, synchrotron and neutron techniques*, 2021, vol. 33, no. 5, pp. 33–41. (in Russian)] DOI: [10.31857/S1028096021050137](https://doi.org/10.31857/S1028096021050137)