

УДК 538.958

EDN: ZXQDOY DOI: 10.31429/vestnik-21-3-84-89

# Выращивание гетероструктур GaInAsSb/GaSb с массивом нанокластеров InSb для фотоэлектрических преобразователей в спектральном диапазоне $800 \leq \lambda \leq 6800$ нм

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

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

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

✉ Луни Леонид Сергеевич; ORCID 0000-0002-5534-9694; SPIN 4735-7317; e-mail: lunin\_ls@mail.ru

*Аннотация.* Методом зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ) выращены массивы нанокластеров InSb на поверхности твердых растворов GaInAsSb, изопериодных с подложкой GaSb. Исследована эволюция морфологии нанокластеров InSb на поверхности GaInAsSb в зависимости от температуры и ее градиента, а также от времени кристаллизации. Установлено, что наибольшая плотность в массиве нанокластеров InSb с размерами 45–60 нм. Спектры фотолюминесценции имеют сложную структуру, а излучательная рекомбинация осуществляется через основные состояния в нанокластерах InSb. Измерение спектров фоточувствительности показали расширение спектрального диапазона в сторону длинных волн по сравнению с GaInAsSb/GaSb (с 4200 до 6800 нм).

*Ключевые слова:* зонная перекристаллизация, нанокластеры, гетероструктуры, фотолюминесценция, спектральная чувствительность.

*Финансирование.* Работа выполнена в рамках государственных заданий ФИЦ ЮНЦ РАН № 122020100254-3, ФИЦ ЮНЦ РАН № 122020100326-7, а также в рамках инициативной НИР ЮРГПУ (НПИ) № ПЗ-392.

*Цитирование:* Лунина М.Л., Луни Л.С., Донская А.В. Выращивание гетероструктур GaInAsSb/GaSb с массивом нанокластеров InSb для фотоэлектрических преобразователей в спектральном диапазоне  $800 \leq \lambda \leq 6800$  нм // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2024. Т. 21, № 3. С. 84–89. EDN: ZXQDOY. DOI: 10.31429/vestnik-21-3-84-89

Поступила 20 июля 2024 г. После доработки 26 августа 2024 г. Принято 2 сентября 2024 г. Публикация 24 сентября 2024 г.

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

© Автор(ы), 2024. Статья открытого доступа, распространяется по лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (CC BY).

## Growing GaInAsSb/GaSb Heterostructures with an Array of InSb Nanoclusters for Photovoltaic Converters in the Spectral Range $800 \leq \lambda \leq 6800$ nm

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

✉ Leonid S. Lunin; ORCID 0000-0002-5534-9694; e-mail: lunin\_ls@mail.ru

*Abstract.* The work describes the process of producing cascade thermophotovoltaic (TPV) converters based on a GaInAsSb solid solution grown on a gallium antimonide substrate. A feature of this solid solution is a wide range of immiscibility, which limits their composition and, as a consequence, the range of wavelengths accepted by TPV converters. However, it is possible to expand the stability region of the GaInAsSb solid solution, as well as increase the efficiency of photoconversion due to the absorption of long-wavelength micron photons  $\lambda > 2.48 \mu\text{m}$ , by growing ordered InSb nanoclusters on the surface of the sample.

As a result of the study, it was noticed that the surface morphology depends on the deposition time of the InSb growth material. The height of nanoclusters is influenced by the crystallization time, the temperature of the growth process and the temperature gradient. Thus, the height of nanoclusters increases linearly with crystallization time and temperature gradient, and increases exponentially with increasing temperature. Thus, the optimal deposition time is 8 minutes.

In addition, the photoluminescence spectrum of the  $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{As}_{0.15}\text{Sb}_{0.85}/\text{GaSb}$  heterostructure was obtained. It shows two peaks caused by radiative recombination in the GaInAsSb layer and InSb nanoclusters. The spectral dependence of the photosensitivity of the heterosystem shows that the wavelength range is in the range 800–6800 nm.

**Keywords:** zone recrystallization, nanoclusters, heterostructures, photoluminescence, spectral sensitivity.

**Funding.** The work was carried out within the framework of state assignments of the Federal Research Center of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences no. 122020100254-3, Federal Research Center of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences no. 122020100326-7, as well as within the framework of the initiative research work of the Platov Polytechnical University (NPI) no. PZ-392.

**Cite as:** Lunina, M. L., Lunin, L. S., Donskaya, A. V., Growing GaInAsSb/GaSb heterostructures with an array of InSb nanoclusters for photovoltaic converters in the spectral range  $800 \leq \lambda \leq 6800$  nm. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2024, vol. 21, no. 3, pp. 84–89. DOI: 10.31429/vestnik-21-3-84-89

Received 20 July 2024. Revised 26 August 2024. Accepted 2 September 2024. Published 24 September 2024.

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

© The Author(s), 2024. The article is open access, distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) license.

## Введение

Повышенный интерес к антимониду галлия обусловлен возможностями его успешного применения в термофотоэлектрических приборах, используемых в качестве автономных источников электроэнергии [1–3]. Использование твердых растворов GaInAsSb позволяет увеличить эффективность фотоэлектрического преобразования при пониженных температурах излучения  $\sim 1000^\circ$  за счет поглощения фотонов в более длинноволновой части спектра излучения нагретых тел. Повышение КПД в термофотоэлектрических генераторах было реализовано путем создания каскадных преобразователей на основе гетероструктуры GaSb/GaInAsSb [4]. Таким образом, антимонид галлия и изопериодные с ним твердые растворы GaInAsSb следует рассматривать как важнейшие материалы фотоэлектрической энергетики. Однако выращивание твердых растворов GaInAsSb представляет достаточно сложную технологическую задачу. В первую очередь потому, что твердые растворы GaInAsSb имеют протяженную область несмешиваемости [5]. Проблему получения гетероструктур  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  с  $x < 0,5$  и  $y < 0,5$  ( $\lambda > 2,48$  мкм) из-за области неустойчивости твердого раствора GaInAsSb можно решить с помощью упорядоченных нанокластеров InSb [6].

Цель настоящей работы состоит в получении и исследовании изопериодических гетероструктур  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaSb}$  с массивом нанокластеров InSb для фотопреобразователей, работающих в спектральном диапазоне  $800 \leq \lambda \leq 6800$  нм.

## 1. Экспериментальная часть

Гетероструктуры  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaSb}$  с массивом нанокластеров InSb были получены методом ЗПГТ [7] с импульсным охлаждением и нагреванием композиции «подложка (GaSb) – раствор-расплав (In–Ga–As–Sb) – источник (InSb)» (рис. 1). Процесс выращивания гетероструктур проводили в закрытой системе в потоке очищенного водорода. Для контроля температуры применяли термопары Pt–(Pt + Rh (10%)), которые помещали между подложкой GaSb и источником InSb. Расстояние между верхней и нижней термопарами, определяющими градиент температуры  $G$ , составляло 1 см. Температурный режим задавали с помощью блока управления, позволяющего поддерживать в рабочей зоне печи температуру с точностью  $\pm 0,2^\circ$ .

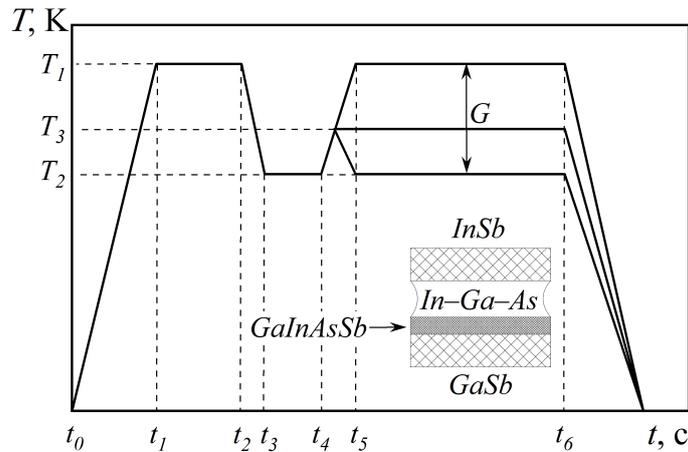


Рис. 1. Температурно-временной режим роста

Fig. 1. Temperature and time regime of growth

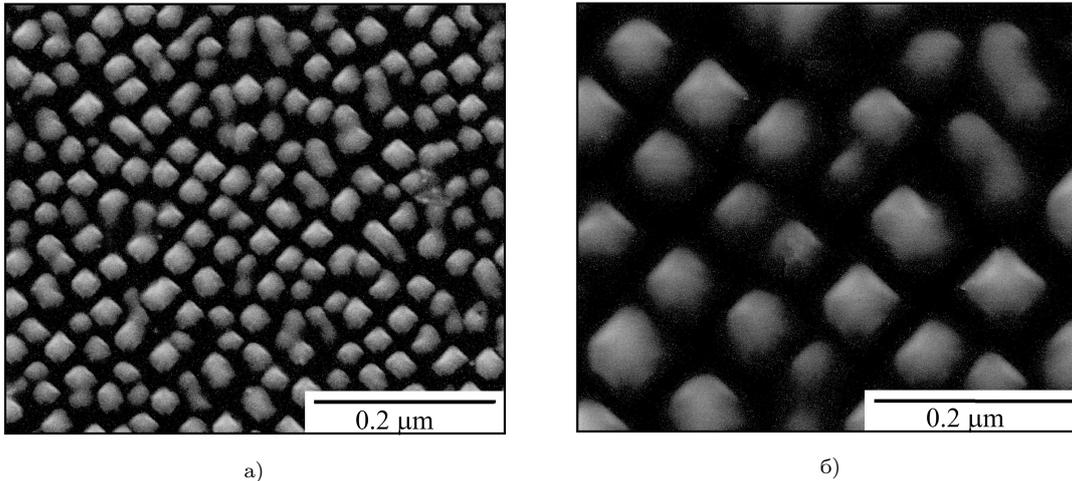


Рис. 2. Эволюция морфологии нанокластеров InSb в зависимости от времени выращивания методом ЗПГТ: а) 8 мин; б) 10 мин

Fig. 2. Evolution of the morphology of InSb nanoclusters depending on the growth time by the method of zone thermal recrystallization: а) 8 min; б) 10 min

Кристаллизация нанокластеров InSb осуществлялась при градиентах температуры от 10 до 50 К/см и при температурах подложки  $T_3 = 893\text{--}943$  К. Время проведения ЗПГТ варьировалось от 10 до 40 мин. Эксперименты по исследованию эволюции нанокластеров InSb проводили при фиксированной температуре подложки  $T = 913$  К и градиенте температуры  $G = 10$  К/см. Во всех экспериментах использовался одинаковый состав твердого раствора  $\text{Ga}_{0,90}\text{In}_{0,10}\text{As}_{0,15}\text{Sb}_{0,85}$  ( $E_g \sim 0,6$  эВ), изопериодный GaSb.

Исследование морфологии поверхности гетероструктур GaInAsSb/GaSb после осаждения InSb проводили в растровом электронном микроскопе Quanta 200. Высоту нанокластеров InSb измеряли в атомно-силовом микроскопе Solver HV. Точность определения размеров нанокластеров для зонда HA\_NC с радиусом закругления менее 10 нм определяется величиной  $1/\sqrt{h}$ , где  $h$  — высота объекта.

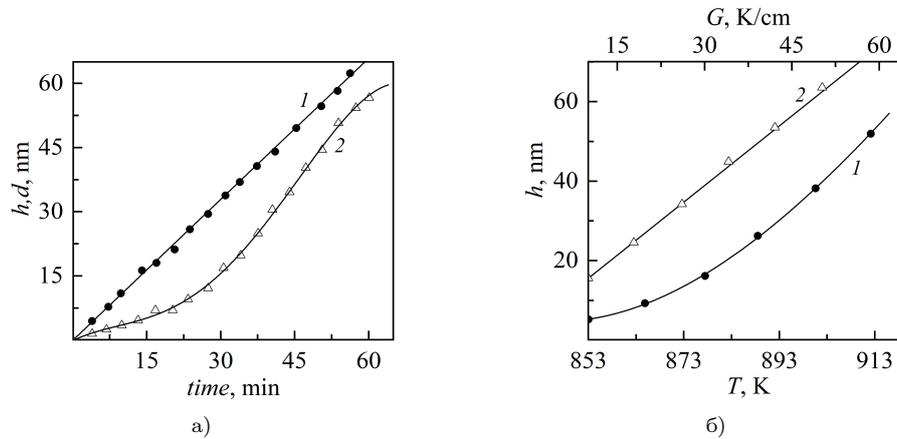


Рис. 3. а) Влияние времени кристаллизации на высоту  $h$  (кривая 1) и размер основания  $d$  (кривая 2) нанокластеров InSb; б) Зависимость высоты нанокластеров InSb от температуры  $T$  (кривая 1) и градиента температуры  $G$  (кривая 2) в процессе роста

Fig. 3. а) Effect of crystallization time on the height  $h$  (curve 1) and base size  $d$  (curve 2) of InSb nanoclusters; б) Dependence of the height of InSb nanoclusters on temperature  $T$  (curve 1) and temperature gradient  $G$  (curve 2) during the growth process

## 2. Результаты и их обсуждения

На рис. 2 приведены результаты анализа эволюции морфологии InSb на поверхности GaInAsSb/GaSb. Видно, как изменяется морфология поверхности в зависимости от времени осаждения ростового материала InSb. Трехмерный нанокластерный рост InSb происходит в соответствии с механизмом Странского–Крастанова [8,9].

Если по истечении времени  $t_6 - t_5 = 8$  минут (рис. 2а) не прекратить осаждение InSb, то процесс роста сопровождается эволюцией морфологии поверхности за счет изменения формы нанокластеров и их превращения в крупные кластеры (рис. 2б). При дальнейшем увеличении времени процесса роста до 15 мин. на поверхности твердого раствора GaInAsSb образуется сплошная нанопленка InSb с шероховатостью не более 10 нм.

На рис. 3а показан характер влияния времени кристаллизации на размеры нанокластеров InSb. Высота нанокластеров  $h$  растет линейно со временем (кривая 1), а размер основания  $d$  в течении 15 мин. увеличивается незначительно, затем наблюдается резкий подъем в течении 40 мин. (кривая 2).

Результаты исследований влияния температуры  $T$  и ее градиента  $G$  на высоту нанокластеров InSb приведены на рис. 3б. Как и следовало ожидать, повышение температуры приводит к нелинейному увеличению высоты нанокластеров согласно теории ЗПГТ [7].

Скорость кристаллизации в процессе ЗПГТ зависит от атомно-кинетических  $\mu$  и диффузионных коэффициентов  $D$ , которые подчиняются экспоненциальной температурной зависимости [7], что и наблюдается по кривой  $h(T)$ . Зависимость  $h(G)$  линейна и аналогична зависимости  $\mu(G)$  и  $D(G)$ . Следует отметить, что при малых скоростях кристаллизации  $v < 10$  нм/мин наблюдается малый разброс по размерам и высоте нанокластеров, а также более равномерное расположение на поверхности гетероструктуры.

Исследование фотолюминесценции (ФЛ) системы GaInAsSb/GaSb с массивом нанокластеров позволяет определить двухпиковую структуру спектра ФЛ (рис. 4а). Анализ показывает, что пик 1 образован в результате излучательной рекомбинации в слое  $\text{Ga}_{0,90}\text{In}_{0,10}\text{As}_{0,15}\text{Sb}_{0,85}$ . Пик 2 имеет большую интенсивность, а также смещение в длинноволновую область спектра относительно пика 1 на  $\Delta E \approx 700$  мэВ. В ходе проведенного разбора оказалось, что пик 2 обусловлен процессом рекомбинации через основные состояния в нанокластерах. Следует отметить, что ширина пика фотолюминесценции 2 зависит от дисперсии по размерам нанокластеров.

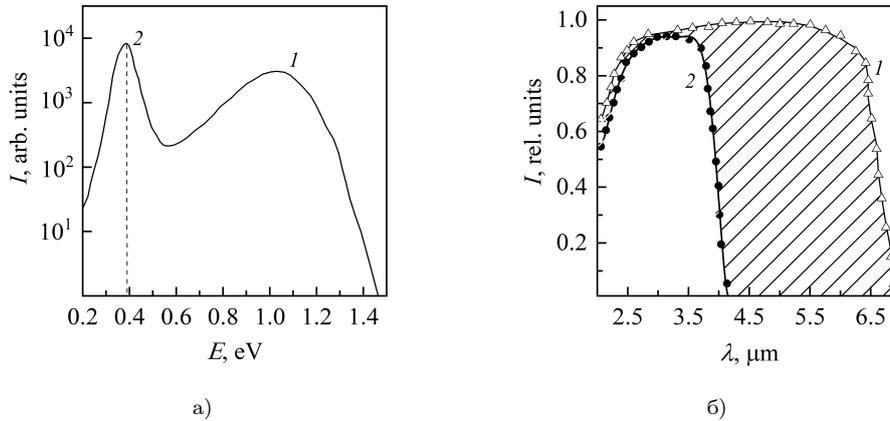


Рис. 4. а) Характерный спектр фотолюминесценции гетероструктуры  $\text{Ga}_{0,90}\text{In}_{0,10}\text{As}_{0,15}\text{Sb}_{0,85}/\text{GaSb}$  (пик 1) с массивом нанокластеров InSb (пик 2); б) Спектральные зависимости гетероструктуры  $\text{Ga}_{0,90}\text{In}_{0,10}\text{As}_{0,15}\text{Sb}_{0,85}/\text{GaSb}$  с массивом нанокластеров InSb (кривая 1) и гетеросистема без нанокластеров (кривая 2)

Fig. 4. a) Characteristic photoluminescence spectrum of a  $\text{Ga}_{0,90}\text{In}_{0,10}\text{As}_{0,15}\text{Sb}_{0,85}/\text{GaSb}$  heterostructure (peak 1) with an array of InSb nanoclusters (peak 2); б) Spectral dependences of the  $\text{Ga}_{0,90}\text{In}_{0,10}\text{As}_{0,15}\text{Sb}_{0,85}/\text{GaSb}$  heterostructure with an array of InSb nanoclusters (curve 1) and the heterosystem without nanoclusters (curve 2)

Спектральная зависимость фоточувствительности выращенных гетероструктур  $\text{Ga}_{0,90}\text{In}_{0,10}\text{As}_{0,15}\text{Sb}_{0,85}/\text{GaSb}$  с массивом нанокластеров InSb представлена на рис. 46 (кривая 1). Для сравнения приведена спектральная характеристика гетероструктуры  $\text{Ga}_{0,90}\text{In}_{0,10}\text{As}_{0,15}\text{Sb}_{0,85}/\text{GaSb}$  без нанокластеров InSb (рис. 46, кривая 2). Видно, что нанокластеры InSb на поверхности твердого раствора GaInAsSb приводят к расширению спектрального диапазона чувствительности за счет образования дополнительных энергетических уровней (подзон) нанокластеризации InSb (рис. 46, заштрихованная область).

## Заключение

Метод зонной перекристаллизации градиентом температуры позволяет получать массивы нанокластеров InSb на поверхности твердого раствора GaInAsSb, изопериодного GaSb. Выявлено влияние температуры, ее градиента и продолжительности ростового процесса ЗПГТ на эволюцию кристаллизации нанокластеров (морфологию поверхности, латеральные размеры, высоту). Установлено, что в гетероструктурах GaInAsSb/GaSb с нанокластерами InSb существенно расширяется спектральная чувствительность в длинноволновую область по сравнению с аналогичной структурой без них.

## Литература [References]

1. Timothy, J.C., An overview of thermophotovoltaic generation electricity. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001, vol. 66, pp. 443–452. DOI: [10.1016/S0927-0248\(00\)00206-3](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00206-3)
2. Andreev, V.M., Khvostikov, V.P., Larionov, V.R., Rumyantsev, V.D., Sorokina, S.V., Shvarts, M.Z., Vasil'ev, V.I., Vlasov, A.S., Tandem GaSb/InGaAsSb thermophotovoltaic cells. *Conf. Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Proc. of the 1997 IEEE 26th Photovoltaic Specialists Conference*, 1997, pp. 935–938.
3. Mauk, M.G., Shellenbarger, Z.A., Cox, J.A., Sulima, O., Bett, A.W., Mueller, R.L., Sims, P., McNeely, J.B., DiNetta, L.C., Liquid-phase epitaxy of low-bandgap III-V antimonides for thermophotovoltaic devices. *Journal of Crystal Growth*, 2000, vol. 211, no. 1–4, pp. 189–193. DOI: [10.1016/S0022-0248\(99\)00796-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00796-4)
4. Левин, Р.В., Власов, А.С., Зотова, Н.В., Матвеев, Б.А., Пушный, Б.П., Андреев, В.М., Свойства эпитаксиальных слоев антимонида галлия, полученных методом газофазной эпитаксии из металл-

- органических соединений. *Физика и техника полупроводников*, 2006, т. 40, № 12, с. 1427–1431. [Levin, R.V., Vlasov, A.S., Zotova, N.V., Matveev, B.A., Pushnyi, B.P., Andreev, V.M., Properties of gallium antimonide epitaxial layers grown by MOCVD method. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*, 2006, vol. 40, iss. 12, pp. 1427–1431. (in Russian)]
5. Danilina, E.M., Paschenko, A.S., Estimation of thermodynamic stability of isoperiodic epitaxial structures with GaInSbAs and GaInAsP solid solution. *Journal of Physics Conference Series*, 2021, vol. 2086, no. 1, p. 012004. DOI: [10.1088/1742-6596/2086/1/012004](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2086/1/012004)
  6. Tien, D.N., Kim, J.O., Lee, S.J., Growth of InGaAsSb/GaSb compound for infrared optoelectronic devices. *Condensed Matter and Interphases*, 2022, vol. 24, no. 2, pp. 250–255. DOI: [10.17308/kcmf.2022.24/9265](https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9265)
  7. Лунина, М.Л., Алфимова, Д.Л., Лунин, Л.С., Пашченко, А.С., Чеботарев, С.Н., Тонкослойные гетероструктуры GaInSbAsPBi/GaSb, полученные из жидкой фазы в поле температурного градиента. *Кристаллография*, 2017, т. 62, № 1, с. 137–142. [Lunina, M.L., Alfimova, D.L., Lunin, L.S., Pashchenko, A.S., Chebotarev, S.N., Thin-layer GaInSbAsPBi/GaSb heterostructures obtained from the liquid phase in a temperature gradient field. *Kristallografiya = Crystallography Reports*, 2017, vol. 62, no. 1, pp. 137–142. (in Russian)] DOI: [10.7868/S0023476117010040](https://doi.org/10.7868/S0023476117010040)
  8. Liu, L., Liu, Yg., Zhang, Xm., Liu, B., Zhang, X., Low phase noise and quasi-tunable millimeter-wave generator using a passively InAs/InP mode-locked quantum dot laser. *Optoelectronics Letters*, 2020, vol. 16, no. 6, pp. 441–445. DOI: [10.1007/s11801-020-0016-z](https://doi.org/10.1007/s11801-020-0016-z)
  9. Bimberg, D., Grundmann, M., Ledentsov, N.N., *Quantum dot heterostructures*. England, John Wiley & Sons, 1999.