

Фотоэлектрические преобразователи на основе гетероструктур $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}$

© Л.С. Лунин¹, М.Л. Лунина¹, А.В. Донская²

¹ Южный научный центр Российской академии наук,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

² Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
346400 Новочеркасск, Россия

E-mail: lunin_ls@mail.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2025 г.

В окончательной редакции 24 июня 2025 г.

Принята к публикации 18 сентября 2025 г.

Выявлены оптимальные условия выращивания гетероструктур $\text{AlGaInSbP}/\text{InP}(100)$ методом жидкокристаллической градиентной эпитаксии: температура — 823 К, градиент температуры — 20 К/см, толщина зоны — 200 мкм и переохлаждение — 5 К. Методом масс-спектроскопии установлен состав $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{P}_{1-z}$: $x = 0.1$, $y = 0.2$, $z = 0.2$ мол. доли. С использованием рамановской спектроскопии доказано наличие пяти мод бинарных соединений: InSb , GaSb , InP , AlSb , GaP . Исследована зависимость структурного совершенства и фотолюминесценции от наличия атомов алюминия (0.1 мол. доли) в гетероструктурах $\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}$. Спектральная характеристика гетероструктур $\text{Al}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{P}/\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}$ показала высокое значение квантового выхода порядка 95 % в диапазоне длин волн $\lambda = 400–800$ нм.

Ключевые слова: кинетика роста, масс-спектроскопия, рамановская спектроскопия, фотолюминесценция, внешний квантовый выход.

DOI: 10.61011/FTP.2025.07.62004.8114

Развитие электроники тесно связано с достижениями в области новых материалов, к которым относятся гетероструктуры на основе многокомпонентных твердых растворов соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Их ценность заключается в возможности формирования структурно совершенных гетеропереходов, что достигается за счет согласования параметров решетки и коэффициентов термического расширения (КТР) материалов.

Твердый раствор AlGaInSbP можно применять в виде полноценного узкозонного солнечного элемента на подложке из фосфида индия или в составе каскадного фотоэлектрического преобразователя (ФЭП) $\text{AlGaInSbP}/\text{GaAs}/\text{Ge}/\text{SiGe}/\text{Si}$. В качестве метода получения гетероструктур $\text{AlGaInSbP}/\text{InP}(100)$ выбран метод зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ), который позволяет контролировать термодинамическое и морфологическое состояние межфазных границ, а также концентрацию безызлучательных центров рекомбинации.

Цель работы состоит в исследовании качества слоев $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}$ и определении выходных оптических характеристик ФЭП на основе $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}(100)$.

В первую очередь была изучена кинетика синтеза слоев AlGaInSbP . Известно, что на скорость (v) выращивания твердых растворов оказывают влияние технологические параметры ЗПГТ, такие как состав и толщина жидкой зоны (l), температура ростового процесса (T) и ее градиент (G). Первоначально была исследована зависимость $v(l)$, которая позволяет судить о механизме кристаллизации. Наблюдалось три режима роста: кинетический $25 < l < 250$ мкм, смешанный $250 < l < 350$ мкм

и диффузионный $350 < l < 550$ мкм. Установлено, что высокое содержание алюминия в растворе-расплаве $\text{Al}-\text{Ga}-\text{In}-\text{Sb}-\text{P}$ приводит к замедлению скорости синтеза слоев AlGaInSbP . Это связано с уменьшением коэффициентов диффузии атомов алюминия в растворе-расплаве. В результате образуются дефекты в структуре, которые негативно сказываются на выходных характеристиках ФЭП. Кроме того, с ростом концентрации Al в жидкой зоне происходит смещение смешанного режима кристаллизации в область тонких зон, что свидетельствует о преобладании диффузионного механизма кристаллизации слоя AlGaInSbP над кинетическим. С технологической точки зрения это означает трудоемкость выращивания тонких пленок AlGaInSbP . По этим причинам содержание атомов алюминия в жидкой зоне не превышает 0.1 мол. доли. Значения температуры в процессе выращивания эпитаксиального слоя и ее градиент должны быть минимальны, чтобы подавлять поверхностную диффузию активных компонентов и высоколетучесть компонентов V группы, но достаточны для осуществления однородного послойного роста. Таким образом, выбраны оптимальные условия получения гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}(100)$: температура $T = 823$ К, градиент температуры $G = 20$ К/см, толщина зоны $l = 200$ мкм и переохлаждение $\Delta T = 5$ К. Помимо этого, поскольку атомы Al и P распределяются в слое неравномерно с убывающей концентрацией от гетерограницы к поверхности [1], в качестве подпитки раствора-расплава использовали поликристалл InAlPSb .

Спектрометром *inVia Raman Microscope* (Renishaw) при комнатной температуре с длиной волны источника излучения 514 нм были проведены измерения комби-

национального рассеяния света (КРС). Известно, что по правилу отбора для кристаллов со структурой цинковой обманки при обратном рассеянии света от поверхности с ориентацией (100) наблюдаются только продольные оптические (LO) фононы. В соответствии с рис. 1 выращенный твердый раствор имеет пятимодовый спектр. Четко выражены такие моды, как InSb, GaSb, InP, AlSb, GaP. Анализ частот обнаруженных мод показывает, что присутствует смещение пиков относительно положений мод бинарных объемных компонент. LO-мода InSb смещена в сторону меньших частот (до 180 cm^{-1}), TO-мода проявляется в виде уширенного пика с меньшим волновым числом, что видно по пикам разложения спектра. Аналогичная картина наблюдается для колебаний бинарной компоненты GaSb и др. Как правило, такие смещенные моды в твердом растворе называют локализованными, которые возникают из-за присутствия некоторого структурного беспорядка в реальном твердом растворе. Кроме того, можно предположить присутствие пиков, вызванных смещением LO-TO мод различных компонент твердого раствора. Примером такого смещения может быть высокointенсивный пик с несимметричным уширением в основании в области $280\text{--}290\text{ cm}^{-1}$, который, вероятно, образован смещиванием колебаний AlSb и InP или более сложного механизма с возможным присутствием тройной фазы. Согласно [2], пик колебаний продольной оптической моды AlSb лежит при $\omega = 344\text{ cm}^{-1}$, что совпадает с полученным результатом. По данным работы [3], пик LO-фононов GaP-колебаний бинарной компоненты сплава расположен при $\omega = 403\text{ cm}^{-1}$, а TO-мода имеет частоту колебаний 365 cm^{-1} . В исследуемом сплаве AlGaInSbP полоса LO-фононов GaP смещена в область меньших частот — $\omega = 391\text{ cm}^{-1}$. Таким образом, результаты КРС на рис. 1 позволяют подтвердить образование твердого раствора AlGaInSbP, но следует заметить, что проведенный анализ является предварительным и требует дополнительных исследований, которые будут выполнены в будущем.

Люминесцентные свойства полупроводниковых структур напрямую зависят от их качества, в связи с этим проведен анализ данных, полученных вторично-ионной масс-спектрометрией (ВИМС). Масс-спектры получали при травлении поверхности гетероструктуры ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 50 мкА/см^2 . Вторичные частицы регистрировались квадрупольным масс-спектрометром Micromass PC100 в режиме много-канального ионного мониторинга, для которого характерно исключение фона из результирующей картины.

Масс-спектрометрическим методом определен состав компонентов в твердой фазе AlGaInSbP. Рассмотрим характер распределения компонентов III группы по толщине твердого раствора (рис. 2). Поведение линии In от гетерограницы к поверхности слоя демонстрирует снижение концентрации с 35 до 33 %. Линия галлия ведет себя зеркально линии индия, изменяясь от 10 до 13 %. Алюминий благодаря применению подпитки поликристаллом распределен однородно с флуктуациями состава $\pm 1\%$. Если поведение металлоидов отличается

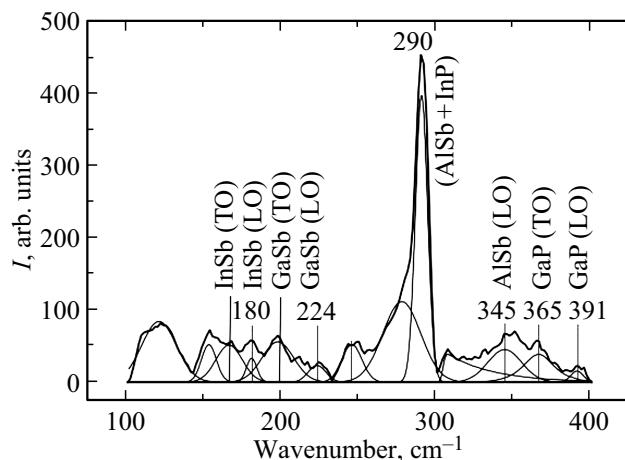


Рис. 1. Спектр рамановского рассеяния света от слоя AlGaInSbP.

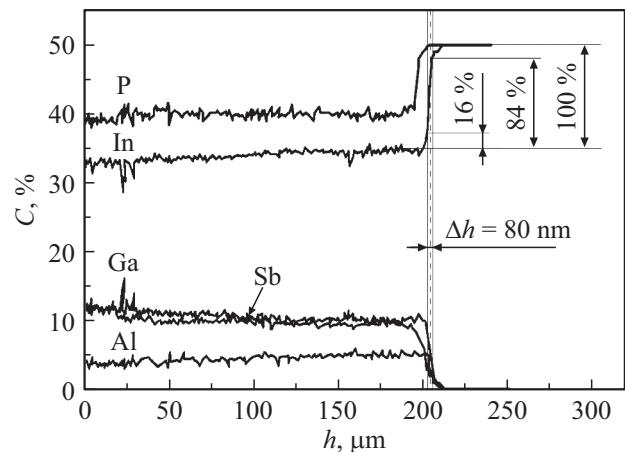


Рис. 2. Профиль ВИМС гетероструктуры AlGaInSbP/InP. Значение $h = 0$ соответствует поверхностному слою.

однородностью распределения по глубине слоя, на его поверхности и на гетерогенной границе, то компоненты V группы ведут себя иначе. На гетеропереходе наблюдается резкое возрастание концентрации P и убывание доли Sb. Поведение линий фосфора и сурьмы связано с особенностью образования химических связей элементов V группы. В процессе роста на поверхности подложки InP возникают химические связи между P из раствора-расплава и P, содержащимся в подложечном материале. Поскольку в нем атомы Sb отсутствуют, связи In—Sb меньше. При уменьшении содержания атомов фосфора в глубине эпитаксиального слоя образуются вакансии, которые занимают атомы сурьмы, из-за чего их концентрация растет с 10 до 12 %. В целом изменение состава более чем на 5 % не наблюдается, а значит, эпитаксиальный слой является однородным.

Состав структуры по элементам представлен как: Al — 5 %, Ga — 10 %, In — 35 %, Sb — 10 %, P — 40 %. Учитывая то, что сумма мольных долей в подрешетках

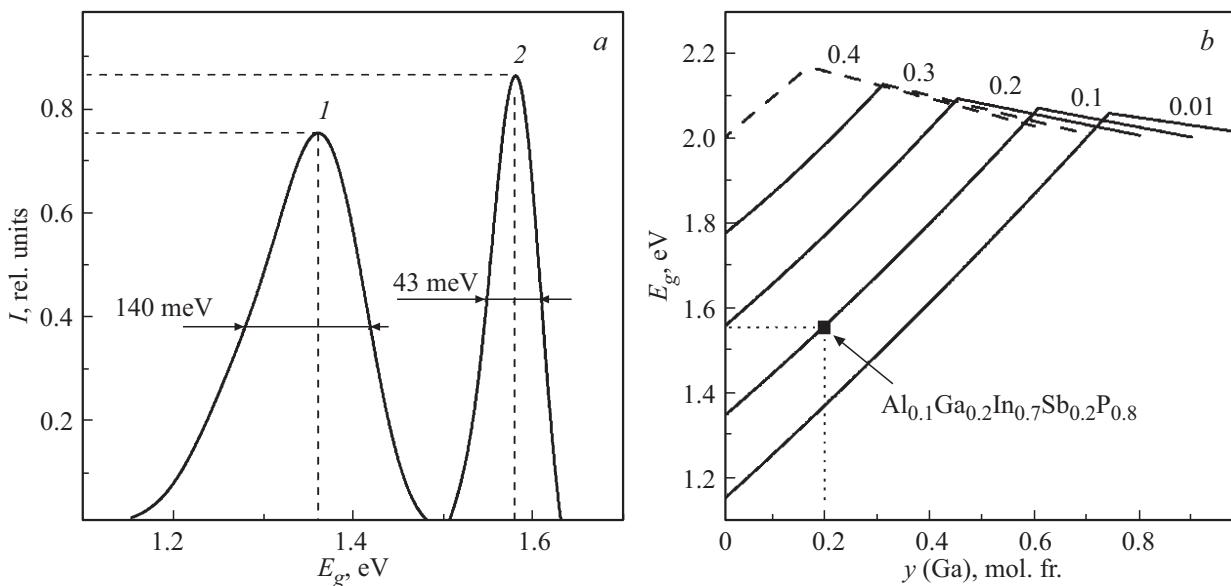


Рис. 3. *a* — спектры фотолюминесценции гетероструктур $\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}$ (пик 1), $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}$ (пик 2); *b* — ширина запрещенной зоны твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}$ (значения x указаны над кривыми; точка обозначает состав $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}$; пунктирными линиями отмечены термодинамически неустойчивые области).

составляет 1, можно определить точный состав твердого раствора $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}$.

Положение гетероперехода определили по критерию 16.86 % [4], взяв за основу линию индия, отличающуюся минимальными отклонениями от прямой зависимости $C = 35 \%$. Нашли координаты по глубине слоя, при которых In изменяется на 16 % (левая граница гетероперехода h_1) и на 84 % (правая граница гетероперехода h_2) от своей средней концентрации в слое. Далее графически установили положение гетерограницы как среднее арифметическое значение h_1 и h_2 . Толщина гетероперехода составила 80 нм, что является удовлетворительным результатом по получению структуры высокого качества.

Фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопией определены качество и ширина запрещенной зоны E_g гетероструктуры $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}$. Оптические свойства гетеросистемы изучали в спектральном диапазоне 0.2–2.0 мкм. С целью минимизации испарения легколетучих компонентов, таких как сурьма и фосфор, измерения проводили при комнатной температуре. В качестве монохроматора использовали прибор МДР-204, источником возбуждения служил лазер мощностью 8.5 мВт и длиной волны 402 нм. Фотолюминесценция эпитаксиального слоя AlGaInSbP регистрировалась германиевым фотодиодом ФПУ ФДГ (фотоприемное устройство с германием фотодиодом).

Для сравнения на рис. 3, *a* помимо спектра фотолюминесценции твердых растворов $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}$, синтезированных на подложках InP(100), также приведены результаты для $\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}$. Видно, что обе структуры имеют единственный пик, связанный с краем спектра. Исследования показали, что с увеличением числа компонентов твердого раствора увеличивается интенсивность I и уменьшается ширина полосы излучения на

половине высоты пиков ΔE_g . Эти параметры определяют кристаллическое совершенство эпитаксиального слоя. В четверных системах наличие одной степени свободы позволяет согласовать постоянные решетки (*a*) между слоем и подложкой. Поэтому значительная ширина спектральной полосы ФЛ на полувысоте $\Delta E_g = 140$ мэВ (рис. 3, *a*, кривая 1) определяется абсолютным рассогласованием по КТР (*a*) слоя GaInSbP и подложки InP ($\delta a = 6.4 \%$). Однако выбранный состав твердого раствора $\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}$ с параметрами $a = 5.91 \text{ \AA}$ и $a = 5 \text{ мкм K}^{-1}$ имеет также незначительное рассогласование по параметру решетки с подложкой InP в размере $\delta a = 0.5 \%$.

С добавлением Al в четырехкомпонентный твердый раствор GaInSbP с E_g , равным 1.367 эВ, появляется дополнительная химическая степень свободы, благодаря которой устраняется рассогласование по КТР. Вследствие этого пик смещается из ближнего ИК диапазона с $\lambda = 907$ нм в видимый диапазон $\lambda = 787$ нм, интенсивность излучения увеличилась до 0.87 отн. ед., а ΔE_g уменьшилось до 43 мэВ (рис. 3, *a*, кривая 2), что связано с малыми флуктуациями состава по толщине эпилитиала AlGaInSbP. Положение пика 2 ($E_g = 1.578$ эВ) соответствует теоретическим данным, отображенными на рис. 3, *b* в виде точки. Форма пика 2 свидетельствует о прямозонных энергетических переходах в области термодинамической устойчивости гетероструктур $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}$.

Внешний квантовый выход (EQE) является количественной оценкой, с помощью которой становится возможным определение диапазона чувствительности устройства, изготовленного из конкретной гетеросистемы. Измерение внешнего квантового выхода

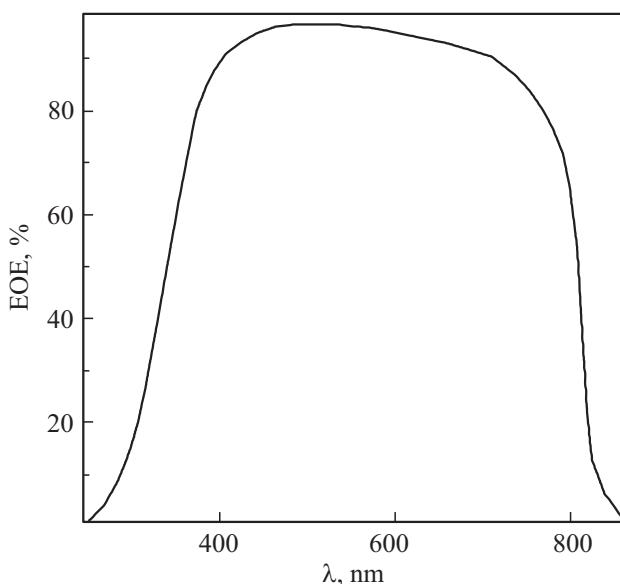


Рис. 4. Внешний квантовый выход гетероструктур $\text{Al}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{P}/\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}$.

да осуществлялось на установке на базе монохроматора SolarTII с эталонным кремниевым фотодетектором, чувствительным в диапазоне 320–1180 нм. Исследованная спектральная характеристика гетероструктур $\text{Al}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{P}/\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}$ представлена на рис. 4. Состав широкозонного окна $\text{Al}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{P}$ подобран таким образом, чтобы задействовать в преобразовании более коротковолновое излучение с краем спектра $\lambda = 688$ нм. Активный слой $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}$ согласован по параметру решетки с подложкой InP и имеет удовлетворительную степень рассогласования по параметру решетки с окном $\text{Al}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{P}$ ($\delta a = 1.4\%$), поэтому EQE имеет высокое значение $\sim 95\%$ в диапазоне длин волн $\lambda = 400–800$ нм.

Исследования структурного совершенства гетероструктур $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}(100)$ выявили оптимальные технологические параметры $T = 823$ К, $G = 20$ К/см, $l = 200$ мкм и $\Delta T = 5$ К. Изучение люминесцентных свойств показало, что переход к пятикомпонентным твердым растворам приводит к увеличению интенсивности и уменьшению ширины полосы излучения на половине высоты пиков. Даный факт свидетельствует о более высоком кристаллическом совершенстве. Измерения спектральных характеристик выявили высокое значение внешнего квантового выхода $\sim 95\%$ в спектральном диапазоне $\lambda = 400–800$ нм.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального исследовательского центра Южного научного центра Российской академии наук № 125011200142-7, а также в рамках инициативной НИР Южно-Российского государственного политехнического института (НПИ) № ПЗ-392.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, А.В. Донская. Неорг. матер., **60** (8), 963 (2024). DOI: 10.31857/S0002337X24080063
- [2] Е.Н. Малышева, А.В. Кособуцкий, Ю.М. Басалаев. Фундаментальные проблемы современного материаловедения, **9** (3), 304 (2012). https://elibrary.ru/download/elibrary_17829397_97768075.pdf
- [3] С.П. Козырев. ФТП, **60** (4), 779 (2018). DOI: 10.21883/FTP.2018.04.45693.306 [S.P. Kozyrev. Solid State Phys., **60** (4), 783 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418040170]
- [4] Г.С. Гагис, Р.В. Левин, А.Е. Маричев, Б.В. Пушний, М.П. Щеглов, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев, Ю.А. Кудрявцев, А.С. Власов, Т.Б. Попова, Д.В. Чистяков, В.И. Кучинский, В.И. Васильев. ФТП, **53** (11), 1512 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.11.48446.9191 [G.S. Gagis, R.V. Levin, A.E. Marichev, B.V. Pushnyi, M.P. Scheglov, B.Y. Ber, D.Y. Kazantsev, A.S. Vlasov, T.B. Popova, V.I. Kuchinskii, V.I. Vasil'ev, Y.A. Kudriavtsev, D.V. Chistyakov. Semiconductors, **53** (11), 1472 (2019). DOI: 10.1134/S106378261911006X]

Редактор Г.А. Оганесян

Photovoltaic converters based on $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}$ heterostructures

L.S. Lunin¹, M.L. Lunina¹, A.V. Donskaya²

¹ Southern Scientific Center
of the Russian Academy of Sciences,
344006 Rostov-on-Don, Russia

² Platov South-Russian State Polytechnic
University (NPI),
346400 Novocherkassk, Russia

Abstract The optimal conditions for growing $\text{AlGaInSbP}/\text{InP}(100)$ heterostructures by liquid-phase gradient epitaxy are revealed: temperature of 823 K, temperature gradient of 20 K/cm, zone thickness of 200 μm and supercooling of 5 K. The composition $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{P}_{1-z}$ was established by mass spectroscopy: $x = 0.1$, $y = 0.2$, $z = 0.2$ mol. fr. Using Raman spectroscopy, the presence of five modes of binary compounds has been proven: InSb, GaSb, InP, AlSb, GaP. The dependence of the structural perfection and photoluminescence on the presence of aluminum atoms (0.1 mol. fr.) in $\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}$ heterostructures was studied. The spectral characteristics of the $\text{Al}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{P}/\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}$ heterostructures showed a high quantum yield of about 95% in the wavelength range of $\lambda = 500–1100$ nm.