

## Особенности структурных напряжений в нитевидных нанокристаллах InGaN/GaN

© И.П. Сошников<sup>1,2,3</sup>, К.П. Котляр<sup>1,4</sup>, Р.Р. Резник<sup>5</sup>, В.О. Гридчин<sup>1,4</sup>, В.В. Лендяшова<sup>1,2</sup>,  
А.В. Вершинин<sup>1</sup>, В.В. Лысак<sup>5</sup>, Д.А. Кириленко<sup>2</sup>, Н.А. Берт<sup>2</sup>, Г.Э. Цырлин<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,  
198095 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup> Университет ИТМО,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ipsosh@beam.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2021 г.

Принята к публикации 19 апреля 2021 г.

Представлено экспериментальное исследование, направленное на развитие метода спонтанного синтеза нитевидных нанокристаллов InGaN/GaN радиальной гетероструктуры при молекулярно-пучковой эпитаксии. Методами электронной микроскопии показано, что при содержании In  $x = 0.4$  и  $0.04$  в ядре и оболочке и размерах ядра может образоваться клиновидная трещина. На основе модели внутренних структурных напряжений предложена формула, позволяющая оценить критические размеры и состав для образования трещин в нитевидных нанокристаллах. Сопоставление оценок и экспериментальных данных морфологии дает хорошее согласие между собой.

**Ключевые слова:** нитевидные нанокристаллы, молекулярно-пучковая эпитаксия, осевые гетероструктуры, напряженные гетероструктуры, нитрид индия, нитрид галлия.

DOI: 10.21883/FTP.2021.09.51295.25

### 1. Введение

Радиальные гетероструктуры (РГС) на основе нитевидных нанокристаллов (ННК) III–N материалов представляют особый интерес в связи с перспективами их приложений в оптоэлектронике, пьезотронике, а также для генерации водорода при фоторазложении воды [1–3]. В отличие от аксиальных гетероструктур на основе ННК III–N материалов формирование радиальной гетероструктуры типа „ядро–оболочка“ подразумевает рост материала на неполярных и полуполярных кристаллографических плоскостях ННК. Такой дизайн гетероструктуры позволяет минимизировать поляризационные эффекты, характерные для аксиальных гетероструктур [4,5]. Большое отношение площади поверхности к объему ННК определяет перспективы их применения в областях, где главную роль играют поверхностные эффекты [6]. Также увеличение площади гетероперехода существенно увеличивает фотопоглощение или эмиссию света в сравнении с аксиальными гетероструктурами на основе ННК [7].

Развитие исследований в указанном направлении до последнего времени было ограничено вследствие проблем с синтезом структур. Как правило, синтез РГС ННК проводился по методике, включающей рост „ядра“

и последующее наращивание „оболочки“ [8]. Несмотря на контролируемое формирование такой гетероструктуры, существует проблема синтеза наноструктур с высоким составом по In порядка 30–50% [9,10], что существенно сужает спектральный диапазон излучения таких структур.

Другим возможным подходом к формированию радиальных гетероструктур является спонтанное формирование InGaN/GaN РГС на основе ННК. В [2,10] было показано, что при синтезе InGaN ННК методом газофазной эпитаксии возможно спонтанное формирование InGaN/GaN радиальной гетероструктуры с составом по In  $\sim 30\%$ . Представленная работа направлена на развитие метода спонтанного синтеза ННК InGaN/GaN радиальной гетероструктуры при молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Особое внимание уделено особенностям морфологических и структурных свойств таких ННК.

### 2. Экспериментальные методы

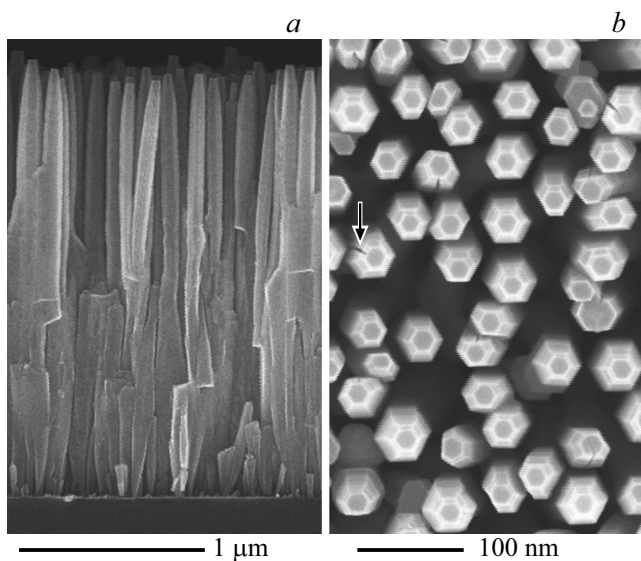
Синтез InGaN ННК проводился в установке МПЭ Riber Compact 12, оснащенной плазменным источником азота Addon RF-N 600. Методика роста ННК описана в работах [11,12]. На первом этапе загруженные в ростовую камеру подложки Si(111)  $p$ -типа проводимо-

сти нагревались до  $950^{\circ}\text{C}$  для удаления слоя естественного оксида. После этого температуру подложки понижали до  $660^{\circ}\text{C}$  и инициировали источник плазмы азота. После стабилизации температуры подложки одновременно открывались заслонки источников галлия и индия. Потоки галлия и индия при синтезе InGaN-наноструктур были равны между собой и эквивалентны давлению  $1 \cdot 10^{-7}$  Торр. Поток активированной плазмой азота соответствовал давлению  $1 \cdot 10^{-6}$  Торр, расход азота  $F_{\text{N}_2} = 0.4 \text{ см}^3/\text{мин}$ , мощность плазменного разряда составила 400 Вт. Время синтеза составляло 21 ч. По окончании ростового процесса образцы охлаждались до комнатной температуры и выгружались из установки МПЭ для изучения морфологических и структурных свойств.

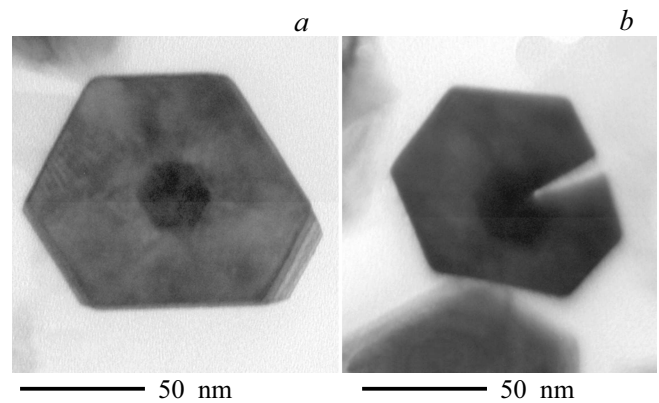
Исследование морфологии и кристаллической структуры ННК проводилось методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ) на микроскопах Supra 25 (C.Zeiss) и JEM-2100F (Jeol), оснащенных приставкой для энергодисперсионного элементного анализа Quantax EDX XFlash 6 (Bruker).

### 3. Результаты и обсуждение

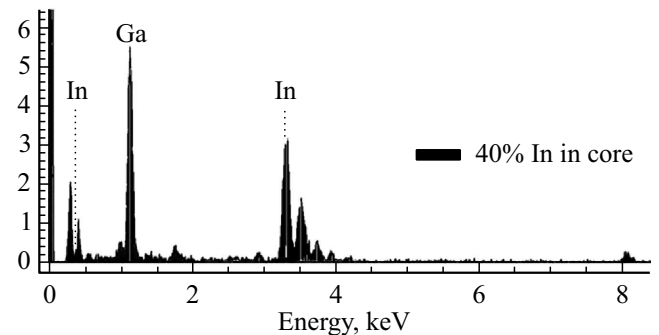
На рис. 1 представлены типичные РЭМ-изображения InGaN ННК, выращенных при температуре подложки  $T_s = 660^{\circ}\text{C}$ . Высота массива ННК составила 2,2 мкм, со средней плотностью массива  $7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Характерные латеральные размеры ННК вдоль оси роста, совпадающей с кристаллографической осью  $[0001]$  в нитридах, составляют от 120 до 40 нм у вершины. В сечении ННК имеют форму неправильных шестигранников (рис. 1, *b*).



**Рис. 1.** Типичные РЭМ-изображения в геометрии поперечное сечение (*a*) и вид сверху (*b*) массива InGaN нитевидных нанокристаллов, синтезированных на Si подложке. Стрелкой указана трещина в ННК.



**Рис. 2.** Типичные ПЭМ-изображения вершин InGaN ННК без трещины (*a*) и с трещиной (*b*).

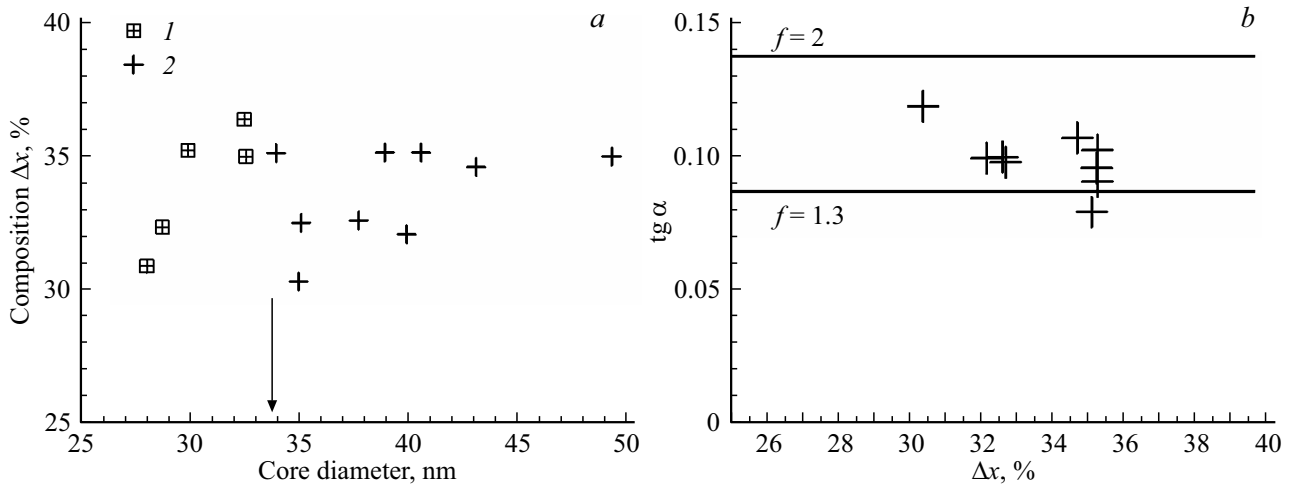


**Рис. 3.** Энергодисперсионный спектр микроанализа от „ядра“ ННК.

Морфология ряда ННК содержит „клиновидные трещины“, что свидетельствует о наличии структурных напряжений внутри ННК. В большинстве случаев трещины начинаются в области центра ННК и раскрываются в направлении к грани, существенно реже — к ребру. Угол раствора клина составляет от  $7$  до  $25^{\circ}$ , а доля нитевидных нанокристаллов с трещинами достигает 15% от общего числа ННК.

На рис. 2, *a, b* представлены ПЭМ-изображения сечения InGaN ННК с трещиной и без. По данным ПЭМ, в результате синтеза формируются ННК с огранкой по плоскостям  $(11\bar{2}0)$  в виде неправильного шестигранника (рис. 2, *a*). В центральной области ННК (ядро — центральная область ННК вдоль оси роста) наблюдается контраст изображений, связанный с повышенным содержанием In. Содержание In во внешней области и ядре ННК, по данным ПЭМ энергодисперсионного анализа, составляет порядка  $x = 0.03$  и  $0.4$  соответственно (рис. 3). Характерные размеры ядра составляют порядка от 20 до 50 нм в поперечном сечении, оно также огранено плоскостями  $(11\bar{2}0)$ .

Формирование структуры типа „ядро InGaN-оболочка GaN“ происходит спонтанно в теле ННК. Теоретическое обоснование механизма формирования такой структуры выходит за рамки настоящего исследования и будет



**Рис. 4.** *a* — зависимость геометрических параметров и состава структуры „ядро InGaN — оболочка GaN“: 1 — ННК без трещин, 2 — с трещиной. Стрелкой отмечен критический размер ядра ННК. *b* — зависимость угла раскрытия трещины от контраста состава „ядро–оболочка“. Горизонтальные прямые соответствуют оценкам тангенса угла раскрытия при значениях параметра релаксации напряжений  $f = 1, 3$  и 2.

изложено в отдельной работе. На рис. 4, *a* показана диаграмма распределения диаметр „ядро“–контраст состава „ядро InGaN–оболочка GaN“ по In. Видно, что при величине диаметра ядра  $> 34$  нм наблюдается образование клиновидных трещин. В то же время при размерах ядра  $< 34$  нм трещин не наблюдается.

Образование трещин является пластической деформацией разрыва в „оболочке“ структуры. Предельный радиус ядра ННК для образования пластической деформации может быть определен в рамках классической модели напряжений „стержень в оболочке“ для упругих и пластических деформаций [13–22]:

$$R \approx \frac{a_c^2}{2(a_c - a_s)(1 + \nu)},$$

где  $a_c$  и  $a_s$  — параметры решетки ядра и оболочки ( $a_c = x_c \cdot a_{\text{InN}} + (1 - x_c) \cdot a_{\text{GaN}}$  и  $a_s = x_s \cdot a_{\text{InN}} + (1 - x_s) \cdot a_{\text{GaN}}$ ,  $a_{\text{InN}} = 0.355$ ,  $a_{\text{GaN}} = 0.319$  нм [20];  $x_c$  и  $x_s$  — содержание индия в ядре и оболочке структуры;  $\nu = C_{12}/(C_{11} + C_{12})$  — параметр пуассоновского сжатия (в случае InN и GaN  $\nu \approx 0.3$  [23,24]). Оценка характерных размеров для пластической деформации в структуре „стержень в оболочке“ дает величину  $35 \pm 3$  нм при значениях состава  $x_c \approx 0.37$  и  $x_s \approx 0.03$ . Сопоставление экспериментальных результатов и теоретической оценки (рис. 4, *a*) показывает хорошее согласие между собой.

Характерные размеры трещины можно оценить по формуле

$$\text{tg } \alpha \approx \frac{2f(a_c - a_s)}{a_c},$$

где  $\text{tg } \alpha$  — тангенс угла раствора трещины,  $a_c$  и  $a_s$  — параметры решетки ядра и оболочки,  $f$  — параметр релаксации напряжений. В [23,24] показано, что величина параметра  $f$  может изменяться в пределах от

$f \sim (1 + \nu)/(1 - \nu)$  до  $f \sim (1 + \nu)$ , где  $\nu$  — параметр пуассоновского сжатия.

Сопоставление полученной экспериментальной зависимости тангенса угла раскрытия трещины от структурных напряжений ( $u \sim \Delta x = x_c - x_s$ ) с теоретической оценкой приведено на рис. 4, *b*. Видно, что полученные экспериментальные данные укладываются в области между прямыми, соответствующих верхней и нижней границам параметра релаксации напряжений  $f$ . Отклоняющаяся точка соответствует результату выхода трещины на ребро и должна оцениваться с параметрами для образования трещины в направлении  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ .

## 4. Заключение

Таким образом, в работе продемонстрировано образование ННК типа „ядро InGaN–оболочка GaN“ гетероструктуры, которая является самоорганизующейся радиальной гетероструктурой и может иметь широкое применение в полупроводниковой оптоэлектронике. На основе модели внутренних структурных напряжений предложена формула, позволяющая оценить критические размеры и состав для образования трещин в ННК. Сопоставление оценок и экспериментальных данных морфологии дает хорошее согласие между собой.

## Финансирование работы

Работа проводилась при поддержке РФФИ (проекты 18-07-01364 и 19-32-90156) и Министерства науки и высшего образования в части государственного задания № 0791-2020-0003. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии выполнялись с использованием оборудования Федерального объединенного исследовательского центра „Материаловедение

и характеристика в передовых технологиях“ (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S. Li, A. Waag. *J. Appl. Phys.*, **111**, 071101 (2012).
- [2] Q. Luo, R. Yuan, Y.-L. Hu, D. Wang. *Appl. Surf. Sci.*, **537**, 147930 (2021).
- [3] A. Zhang, G. Zheng, C.M. Lieber. *Nanowires Building Blocks for Nanoscience and Nanotechnology* (Springer NanoScience and Technology, 2016).
- [4] S.R. Routray, T.R. Lenka. *Micro-Nano Lett.*, **12** (12), 924 (2017).
- [5] M. Monavarian, A. Rashidi, D. Feezell. *Phys. Status Solidi A*, **216**, 1800628 (2019).
- [6] X. Chen, Cell K.Y. Wong, C.A. Yuan, G. Zhang. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **177**, 178, (2013).
- [7] Y.-L. Tsai, K.-Y. Lai, M.-J. Lee, Y.-K. Liao, B.S. Ooi, H.-C. Kuo, J.-H. He. *Progr. Quant. Electron.*, **49**, 1 (2016).
- [8] V.G. Dubrovskii. *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures* (Springer Verlag, Berlin- Heidelberg, 2014).
- [9] E. Roche, Y. André, G. Avit, C. Bougerol, D. Castelluci, F. Réveret, E. Gil, F. Médard, J. Leymarie, T. Jean, V.G. Dubrovskii, A. Trassoudaine. *Nanotechnology*, **29**, 465602 (2018).
- [10] Q.Y. Soundararajah, R.F. Webster, I.J. Griffiths, S.V. Novikov, C.T. Foxon, D. Cherns. *Nanotechnology*, **29**, 405706 (2018).
- [11] V.O. Gridchin, K.P. Kotlyar, R.R. Reznik, D.S. Shevchuk, D.A. Kirilenko, N.A. Bert, I.P. Soshnikov, G.E. Cirilin. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1482**, 01201 (2020).
- [12] R.R. Reznik, V.O. Gridchin, K.P. Kotlyar, N.V. Kryzhanovskaya, S.V. Morozov, G.E. Cirilin. *Semiconductors*, **54** (9), 884 (2020).
- [13] С.П. Тимошенко. *Сопротивление материалов* (М., Наука, 1965) т. 2, гл 6.
- [14] M.V. Nazarenko, N.V. Sibirev, Kar Wei Ng, Fan Ren, Wai Son Ko, V.G. Dubrovskii, Connie Chang-Hasnain. *J. Appl. Phys.*, **113**, 104311 (2013).
- [15] М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько. *Дефекты и механизмы прочности в наноструктурных и некристаллических материалах* (СПб., Янус, 2000).
- [16] И.А. Овидько, А.Г. Шейнерман. *Наномеханика квантовых точек и проволок* (СПб., Янус, 2004) гл. 2 и 5.
- [17] F. Glas. *Phys. Rev. B*, **90**, 125406 (2014).
- [18] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee. *J. Cryst. Growth*, **27**, 118 (1974).
- [19] G. Kastner. *Phys. Status Solidi A*, **195** (2), 367 (2003).
- [20] E. Bellet-Amalric, C. Adelman, E. Sarigiannidou, J.L. Rouvière, G. Feuillet, E. Monroy, B. Daudin. *J. Appl. Phys.*, **95**, 1127 (2004).
- [21] M. De la Mata, C. Magén, P. Caroff, J. Arbiol. *Nano Letters*, **14** (11), 6614 (2014).
- [22] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz. *New Data and Updates for IV–IV, III–V, II–VI and I–VII Compounds, their Mixed Crystals and Diluted Magnetic Semiconductors, Landolt-Börnstein — Group III Condensed Matter* (Springer Verlag, Berlin–Heidelberg, 2011) v. 44D, p. 517.
- [23] J.W. Cahn. *Acta Met.*, **9** (9), 795 (1961).
- [24] *Springer Handbook of Crystal Growth*, ed. by G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley (Springer Verlag, Berlin–Heidelberg, 2010).

Редактор Г.А. Оганесян

### Specifics of the stress in InGaN/GaN nanowires

I.P. Soshnikov<sup>1,2,3</sup>, K.P. Kotlyar<sup>1,4</sup>, R.R. Reznik<sup>5</sup>, V.O. Gridchin<sup>1,4</sup>, V.V. Lendyashova<sup>1,2</sup>, A.V. Vershinin<sup>1</sup>, V.V. Lysak<sup>2</sup>, D.A. Kirilenko<sup>2</sup>, N.A. Bert<sup>2</sup>, G.E. Cirilin<sup>1,3,5</sup>

<sup>1</sup> Alferov University, 194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, 190103 St. Petersburg, Russia

<sup>4</sup> St Petersburg State University, 199034 St. Petersburg, Russia

<sup>5</sup> ITMO University, 197101 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The spontaneous synthesis of InGaN/GaN nanowires of core-shell heterostructure using molecular beam epitaxy is investigated in the work. It is shown by electron microscopy that a wedge-shaped crack can form at In content  $x = 0.4$  and  $0.04$  in the core and shell correspondent. Based on the model of internal structural stresses, a formula is proposed for estimation of the critical size and composition for the formation of cracks in NWs. The estimations and experimental data of morphology agree with each other.