

06.5;08

Молекулярно-пучковая эпитаксия нитевидных нанокристаллов InGaN на подложках SiC/Si(111) и Si(111): сравнительный анализ

© В.О. Гридчин^{1,2}, Р.Р. Резник², К.П. Котляр^{1,2}, А.С. Драгунова^{1,3}, Н.В. Крыжановская^{1,3},
А.Ю. Серов², С.А. Кукушкин⁴, Г.Э. Цырлин^{1,2,5}

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gridchinvo@gmail.com

Поступило в Редакцию 1 июня 2021 г.

В окончательной редакции 12 июля 2021 г.

Принято к публикации 19 июля 2021 г.

Впервые показана возможность выращивания нитевидных нанокристаллов InGaN с высоким содержанием In на подложках SiC/Si(111) и проведен анализ в сравнении с аналогичными структурами на подложке Si(111). Показано, что выращивание на подложке SiC/Si приводит к формированию нитевидных нанокристаллов InGaN с содержанием In на $\sim 10\%$ меньше и большей эффективностью фотолюминесценции (в ~ 5 раз), чем на Si.

Ключевые слова: InGaN, нитевидные нанокристаллы, молекулярно-пучковая эпитаксия, оптические свойства, спинодальный распад, карбид кремния на кремнии.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.21.51626.18894

Тройные соединения InGaN представляют особый интерес для твердотельных светоизлучающих устройств [1] и возобновляемых источников энергии [2], поскольку являются прямыми полупроводниковыми материалами с шириной запрещенной зоны, изменяющейся от 0.7 (InN) до 3.43 eV (GaN) в зависимости от химического состава. Однако одной из основных особенностей твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ является их спинодальный распад, накладывающий ограничения на получение однородных слоев с содержанием In от $x = 0.2$ до 0.8 при температурах роста $> 600^\circ\text{C}$ [3]. Данная особенность обусловлена большим различием длин связей In–N и Ga–N. Кроме того, рост слоев InGaN с малым количеством структурных дефектов затруднен из-за отсутствия согласованных по параметрам решеток подложек. Одним из возможных способов преодоления указанных трудностей является синтез нитевидных нанокристаллов (ННК). Было показано, что синтез InGaN во всем диапазоне химического состава возможен при росте ННК [4]. Кроме того, эффективная релаксация упругих напряжений на стенках ННК обеспечивает рост практически бездефектных структур на рассогласованных подложках. Например, ННК GaN на Si [5] и III–N могут быть синтезированы различными эпитаксиальными методами на аморфных подложках или подложках с высокой степенью шероховатости, при этом сохраняются их высокие кристаллические и оптические характеристики [6,7].

Насколько нам известно, прямой рост ННК InGaN при использовании технологии молекулярно-пучковой эпитаксии осуществлялся лишь несколькими группа-

ми [8–12], и до сих пор остается открытым вопрос о влиянии ростовых условий на физические свойства этих наноструктур. В работах [12,13] показано, что в узком ростовом температурном диапазоне ННК InGaN на Si формируются в гетероструктуре „ядро–оболочка“ при высоком содержании In в „ядре“ (от 30%) и невысоком в „оболочке“ (не более 4%).

В настоящей работе впервые показана возможность выращивания ННК InGaN с высоким содержанием In на гибридных подложках SiC/Si(111), а также проводится анализ в сравнении с ННК InGaN, выращенными на подложке Si(111).

В качестве подложек для роста были использованы пластины Si ориентации (111), легированные бором. Первоначально на половине пластин был сформирован слой SiC методом согласованного замещения атомов, предложенным Кукушкиным и др. [14], при температуре 1310°C и давлении CO 0.4 Torr. Формирование слоя происходило за 20 min. На рис. 1, а приведено характерное растровое электронно-микроскопическое (РЭМ) изображение подготовленной подложки со слоем SiC. Под слоем имеются поры, которые образуются из вакансий в кремнии и ответственны за релаксацию упругих напряжений, вызванных рассогласованием параметров решеток Si и SiC. Характерные значения толщин и пористости таковы: толщина слоя SiC ~ 150 nm, толщина пористого слоя ~ 3 μm , объемная пористость $\sim 50\%$. Слой SiC преимущественно представляет собой политип 4H, что следует из измерений фотолюминесценции при

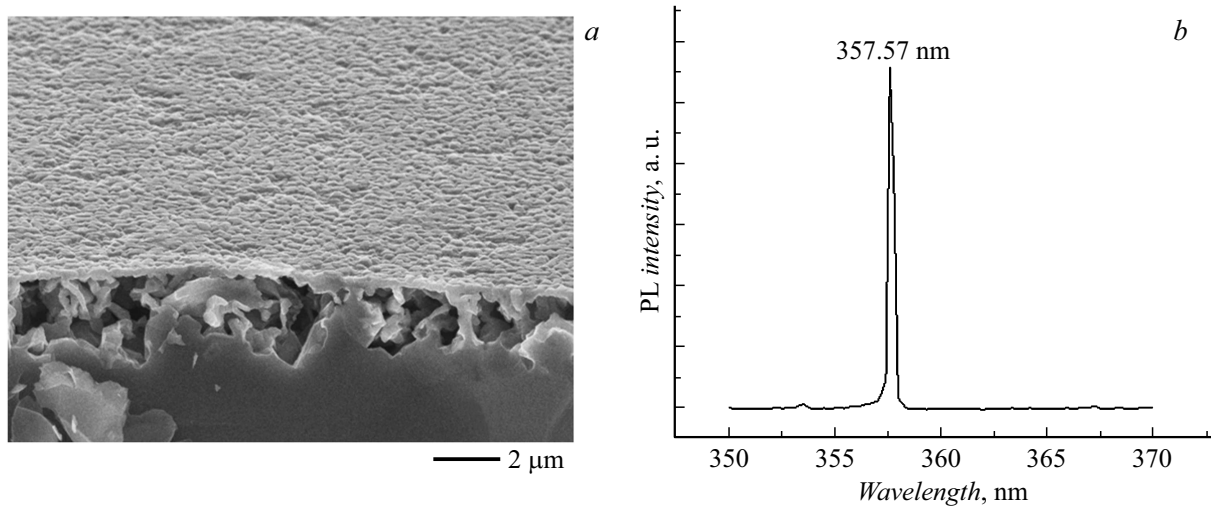


Рис. 1. *a* — характерное РЭМ-изображение подложки SiC/Si в изометрии; *b* — спектр фотолуминесценции (PL) от подложки SiC/Si при температуре жидкого гелия.

температуре жидкого гелия, в спектре которой наблюдался максимум излучения при 357.57 nm (рис. 1, *b*) [14].

Эксперименты по росту ННК InGaN проводились с помощью установки молекулярно-пучковой эпитаксии Riber Compact 12 при следующих ростовых параметрах. Загруженные в ростовую камеру подложки Si нагревались до температуры 950°C для термической очистки и выдерживались в течение 20 min. После термической очистки температуру подложки снижали до 650°C и инициировали источник азотной плазмы. Мощность источника составляла 450 W при потоке азота 0.4 sccm. Мощность устанавливали исходя из наибольшей интенсивности свечения плазмы. После стабилизации давления на уровне $7.4 \cdot 10^{-6}$ Torr одновременно открывались источники индия и галлия. Потоки элементов, предварительно измеренные с помощью датчика Баярда–Альперта, составляли $1 \cdot 10^{-7}$ Torr для каждого из металлов. Рост ННК InGaN длился 21 h. При таких же ростовых параметрах были выращены ННК InGaN на подложке SiC/Si.

Контроль за состоянием поверхности и процессом формирования ННК осуществлялся с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение. По окончании роста наблюдалась точечная дифракция как от InGaN на Si, так и от InGaN на SiC/Si, соответствующая вюрцитной кристаллической структуре.

Морфологические свойства образцов были исследованы с помощью растрового электронного микроскопа Supra 25 Zeiss. Оптические свойства исследовались методом спектроскопии фотолуминесценции (ФЛ) при комнатной температуре и температуре жидкого гелия с использованием He–Cd-лазера (325 nm) при мощности накачки 6.5 mW. Сигнал детектировался с использованием монохроматора Sol Instruments MS5204i и кремниевого фотодетектора.

На рис. 2 представлены характерные РЭМ-изображения в изометрии от выращенных ННК на подложке

Si (*a*) и на подложке SiC/Si (*b*). На соответствующих вставках представлен вид сверху ННК — характерные РЭМ-изображения. Как видно, ННК как на Si, так и на SiC/Si имеют схожую морфологию: плотно расположенные друг к другу ННК со средней поверхностной плотностью $7 \cdot 10^9$ cm⁻², длиной 2.8 μm и диаметром 100 nm. Отметим, что ННК частично срastaются у основания на высоте ~ 280 nm от поверхности подложки. Аналогичная тенденция изменения морфологии была представлена в работе [12].

На рис. 3 приведены спектры ФЛ от выращенных образцов. Интегральная интенсивность ФЛ от ННК на SiC/Si в 5 раз выше, чем от ННК на Si, что указывает на их более высокое кристаллическое качество. В обоих спектрах наблюдаются две области ФЛ: коротковолновая с максимумом при 380 nm и длинноволновая с максимумом для ННК на SiC/Si при 560 nm и для ННК на Si при 657 nm. Как было показано ранее [12], ННК InGaN, выращенные на подложке Si, являются гетероструктурами ядро–оболочка, сигнал ФЛ от них в коротковолновой области соответствует излучению от оболочки, в длинноволновой — от ядра. В связи с тем что выращенные ННК на SiC/Si имеют аналогичный спектр ФЛ, мы предполагаем наличие в них аналогичной структуры ядро–оболочка. Согласно оценкам химического состава для тройных растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ по модифицированному закону Вегарда [14], $E_{\text{InGaN}} = xE_{\text{InN}} + (1-x)E_{\text{GaN}} - bx(1-x)$, где E_{InN} — оптическая ширина запрещенной зоны InN, E_{GaN} — оптическая ширина запрещенной зоны GaN, b — параметр изгиба, содержание In в ядре ННК на Si составляет ~ 44%, в то время как в ННК на SiC/Si ~ 33%. Для оценок были использованы следующие величины: $E_{\text{InN}} = 0.7$ eV, $E_{\text{GaN}} = 3.43$ eV, $b = 1.43$ eV. Значение параметра b предполагает наличие внутренних напряжений в структуре в соответствии с работой [15] и хорошо

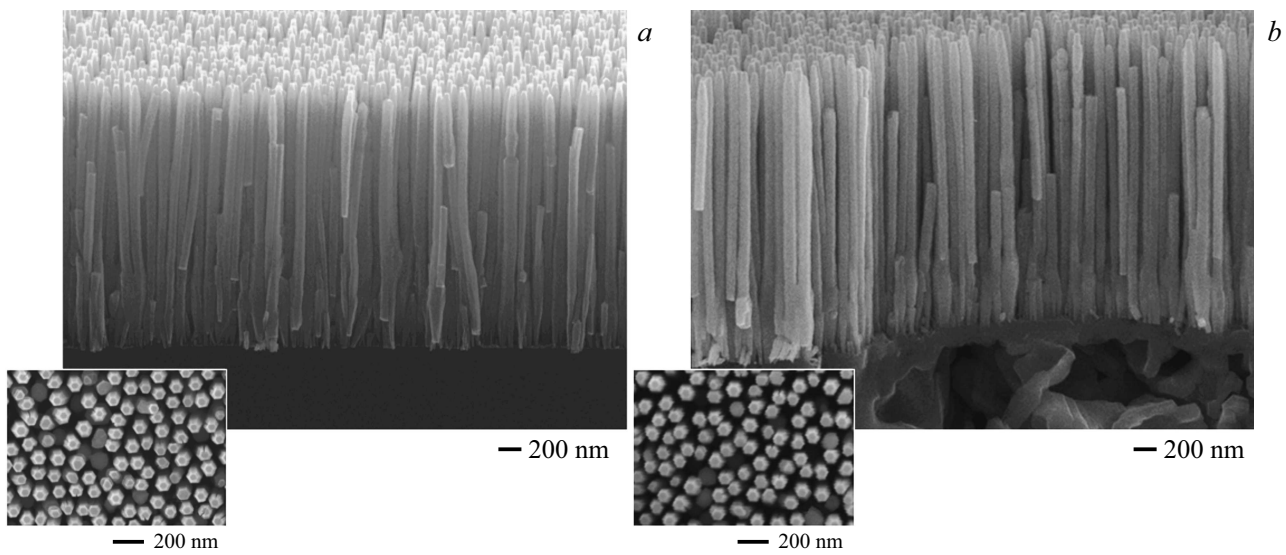


Рис. 2. Характерные РЭМ-изображения в изометрии от выращенных ННК InGaN на подложке Si (a) и на подложке SiC/Si (b). На вставках — РЭМ-изображения (вид сверху).

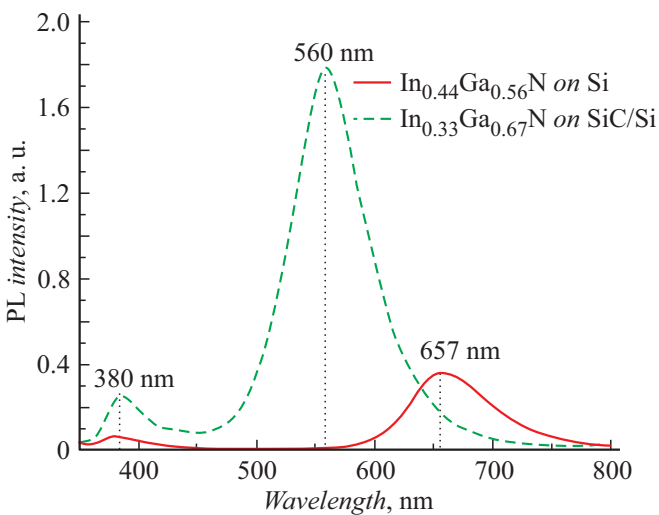


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции (PL) при комнатной температуре от ННК InGaN на Si (сплошная линия) и на SiC/Si (штриховая линия).

согласуется с результатами измерений химических составов ННК InGaN со структурой ядро–оболочка [12]. По нашему мнению, различие химического состава в ННК, выращенных на Si и на SiC/Si, обусловлено следующими причинами. Первая причина состоит в существенных различиях между параметрами и симметрией решетки Si и решетки InGaN в ННК. Используя закон Вегарда $a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = xa_{\text{InN}} + (1-x)a_{\text{GaN}}$ [16], можно показать, что рассогласование между параметрами a гексагональных решеток $\text{In}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ (3.34 Å) и $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ (3.3 Å) не столь значительно и составляет всего 1.2%. Однако рассогласование между постоянной решетки Si (в направлении (111)), которая составляет 3.84 Å,

и постоянной решетки $\text{In}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ имеет величину $\sim 13\%$. Аналогичное соотношение между постоянной решетки $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ и постоянной решетки 4H-SiC (3.081 Å) составляет $\sim 7.1\%$ [16]. При таких условиях на ННК, выращиваемых на SiC/Si, будут действовать сжимающие напряжения в отличие от растягивающих напряжений, действующих на ННК, выращиваемых на Si. Второй причиной происхождения данного эффекта являются термические деформации, возникающие между SiC/поры/Si, SiC/InGaN, Si/InGaN и ядром/оболочкой InGaN. На наш взгляд, именно эти причины и приводят к большему содержанию In в ННК на Si, чем в ННК на SiC/Si.

Таким образом, нами были выращены ННК InGaN со структурой ядро–оболочка с высоким содержанием In на подложках Si и на гибридных подложках SiC/Si(111). ННК InGaN, выращенные при прочих одинаковых ростовых параметрах, но на разных подложках, обладают схожей поверхностной морфологией. При этом у InGaN на SiC/Si максимум ФЛ сдвинут на ~ 100 nm в коротковолновую область, что мы объясняем меньшим содержанием In в ядре ННК. Полученные результаты могут представлять интерес как для фундаментальных работ, связанных с исследованиями процессов роста ННК на основе тройных соединений III-N, так и для реализации оптоэлектронных устройств видимого спектрального диапазона.

Финансирование работы

Работы по росту выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования в части государственного задания № 0791-2020-0003. Исследования образцов проведены при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-30010). Н.В. Крыжановская

и А.С. Драгунова благодарят за поддержку Программу фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2021 г.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H.Q.T. Bui, R.T. Velpula, B. Jain, O.H. Aref, H.-D. Nguyen, T.R. Lenka, H.P.T. Nguyen, *Micromachines*, **10** (8), 492 (2019). DOI: 10.3390/mi10080492
- [2] J. Ramanujam, A. Verma, B. González-Díaz, R. Guerrero-Lemus, C. del Cañizo, E. García-Tabarés, I. Rey-Stolle, F. Granek, L. Korte, M. Tucci, J. Rath, U.P. Singh, T. Todorov, O. Gunawan, S. Rubio, J.L. Plaza, E. Diéguez, B. Hoffmann, S. Christiansen, G.E. Cirlin, *Prog. Mater. Sci.*, **82**, 294 (2016). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.03.005
- [3] I. Ho, G.B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (18), 2701 (1996). DOI: 10.1063/1.117683
- [4] E. Roche, Y. Andre, G. Avit, C. Bougerol, D. Castelluci, F. Rvéret, E. Gil, F. Médard, J. Leymarie, T. Jean, V.G. Dubrovskii, A. Trassoudaine, *Nanotechnology*, **29** (46), 465602 (2018). DOI: 10.1088/1361-6528/aadde1
- [5] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов, *ФТП*, **43** (12), 1585 (2009). [V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov, *Semiconductors*, **43** (12), 1539 (2009). DOI: 10.1134/S106378260912001X].
- [6] M.A. Johar, H.-G. Song, A. Waseem, M.A. Hassan, I.V. Bagal, Y.-H. Cho, S.-W. Ryu, *Appl. Mater. Today*, **19**, 100541 (2020). DOI: 10.1016/j.apmt.2019.100541
- [7] В.О. Гридчин, К.П. Котляр, Р.Р. Резник, Л.Н. Дворецкая, А.В. Парфеньева, И.С. Мухин, Г.Э. Цырлин, *Письма в ЖТФ*, **46** (21), 32 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.21.50194.18463 [V.O. Gridchin, K.P. Kotlyar, R.R. Reznik, L.N. Dvoretzkaya, A.V. Parfen'eva, I.S. Mukhin, G.E. Cirlin, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (11), 1080 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020110061].
- [8] Р.Р. Резник, К.П. Котляр, Н.В. Крыжановская, С.В. Морозов, Г.Э. Цырлин, *Письма в ЖТФ*, **45** (21), 48 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.21.48475.17975 [R.R. Reznik, K.P. Kotlyar, N.V. Kryzhanovskaya, S.V. Morozov, G.E. Cirlin, *Tech. Phys. Lett.*, **45** (11), 1111 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019110129].
- [9] H. Chen, P. Wang, H. Ye, H. Yin, L. Rao, D. Luo, X. Hou, G. Zhou, R. Nötzel, *Chem. Eng. J.*, **406**, 126757 (2021).
- [10] T. Tabata, J. Paek, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano, *Phys. Status Solidi C*, **9** (3-4), 646 (2012). DOI: 10.1002/pssc.201100446
- [11] A. Vajpeyi, A. Ajagunna, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, A. Georgakilas, *Nanotechnology*, **20** (32), 325605 (2009). DOI: 10.1088/0957-4484/20/32/325605
- [12] V.O. Gridchin, K.P. Kotlyar, R.R. Reznik, A.S. Dragunova, N.V. Kryzhanovskaya, V.V. Lendyashova, D.A. Kirilenko, I.P. Soshnikov, G.E. Cirlin, *Nanotechnology*, **32** (33), 335604 (2021). DOI: 10.1088/1361-6528/ac0027
- [13] И.П. Сошников, К.П. Котляр, Р.Р. Резник, В.О. Гридчин, В.В. Лендяшова, А.В. Вершинин, В.В. Лысак, Д.А. Кириленко, Н.А. Берт, Г.Э. Цырлин, *ФТП*, **55** (9), 785 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.09.51295.25
- [14] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, *ФТТ*, **50** (7), 1188 (2008). [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *Phys. Solid State*, **50** (7), 1238 (2008). DOI: 10.1134/S1063783408070081].
- [15] G. Orsal, Y. El Gmili, N. Fressengeas, J. Streque, R. Djerboub, T. Moudakir, S. Sundaram, A. Ougazzaden, J.P. Salvestrini, *Opt. Mater. Express*, **4** (5), 1030 (2014). DOI: 10.1364/OME.4.001030
- [16] D. Zhu, D.J. Wallis, C.J. Humphreys, *Rep. Prog. Phys.*, **76** (10), 106501 (2013). DOI: 10.1088/0034-4885/76/10/106501