

08.1

Особенности зарождения и роста нитевидных нанокристаллов InGaN на подложках SiC/Si методом хлорид-гидридной эпитаксии

© С.А. Кукушкин^{1,2}, А.В. Осипов^{1,2}, А.В. Редьков^{1,2}, В.М. Стожаров³, Е.В. Убийвовк¹, Ш.Ш. Шарофидинов⁴

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ ООО „Научно-технический центр „Новые технологии“, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступило в Редакцию 20 октября 2021 г.

В окончательной редакции 20 октября 2021 г.

Принято к публикации 15 ноября 2021 г.

Исследован рост слоев InGaN на гибридных подложках SiC/Si ориентаций (100), (110) и (111) методом хлорид-гидридной эпитаксии при температуре, заведомо превышающей температуру распада InN на атомы азота и металлический In (1000°C). На подложках ориентаций (110) и (111) обнаружено формирование нитевидных нанокристаллов InGaN. Исследованы форма и механизмы роста нитевидных нанокристаллов. Показано, что нанокристаллы зарождаются на поверхности (111) только внутри V-дефектов, образующихся в местах выхода винтовых дислокаций на поверхность. На поверхности (110) нанокристаллы образуются только на пьедесталах, возникающих в процессе роста пленки. Дано объяснение различия механизмов роста нанокристаллов на подложках разной ориентации.

Ключевые слова: InGaN, гетероструктуры, SiC на Si, кремний, нитевидные нанокристаллы, наноструктуры, метод замещения атомов.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.04.52080.19056

Хорошо известно, насколько трудно повысить эффективность оптоэлектронных устройств, работающих в желто-зеленом диапазоне света и использующих гетероструктуры InGaN с высокой долей содержания индия. Прежде всего это связано со сложностью получения низкодефектных пленок InGaN. Для решения данной проблемы авторы ряда работ [1–3] предлагают при создании гетероструктур вместо эпитаксиальных сплошных слоев, содержащих индий, использовать нитевидные нанокристаллы (ННК), поскольку в самих нанокристаллах практически не образуются дислокации несоответствия [4]. Отметим, что основная часть работ посвящена росту методами молекулярно-пучковой эпитаксии или газо-фазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Однако еще сложнее вырастить эпитаксиальные слои InN методом хлорид-гидридной эпитаксии (ХГЭ) [5–10], поскольку при давлении реакционных газов, близком к атмосферному, и температурах, превышающих 500°C, InN распадается на металлический индий и молекулы азота [8]. В свою очередь в [11] было обнаружено, что In оказывает существенное влияние на скорость роста пленок AlGaIn и их структурные характеристики. В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния индия на рост пленок GaN методом ХГЭ при температурах, значительно превышающих температуру распада InN. Предполагалось использовать индий как своеобразный катализатор, который может оказать кратковременное воздействие на процесс нуклеации GaN, а затем будет удален из зоны реакции.

Для экспериментов использовались подложки кремния *p*-типа ориентаций (100), (110) и (111). Сначала на этих подложках методом [12] были синтезированы слои *nano*-SiC/Si при следующих условиях: $T = 1290^\circ\text{C}$, $P = 0.5\text{ Torr}$, потоки SiH_4 и CO — 12 и 0.25 sccm соответственно, $t = 20\text{ min}$. Затем на них методом ХГЭ [13,14] при температуре 1000°C в течение 3 min наносился буферный слой AlN. После этого в ростовую камеру подавалась газовая смесь хлоридов галлия, индия ($\text{Ga/In} = 80 : 20$) и HCl в течение 3 min. Условия роста на подложках всех ориентаций были идентичными. После синтеза образцы исследовались методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Tescan Mira 3 с приставкой энергодисперсионной спектроскопии (EDS)), рамановской спектроскопии (Witec Alpha 300R) и рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-8).

Исследования показали, что при росте GaN с добавкой InN на подложках ориентаций (110) и (111) на поверхности образовались нитевидные кристаллы (рис. 1). При росте GaN в этих же условиях, но в отсутствие индия образования нитевидных кристаллов ранее не наблюдалось [13,14]. На подложке ориентации (100) образования ННК не обнаружено. Кроме того, на подложках ориентаций (110) и (111) в слоях присутствовало исчезающе малое количество InN. EDS-измерения и рамановские спектры не показали наличия InN в слоях. Только методом рентгеновской дифрактометрии удалось выявить присутствие фаз, содержащих InN. На подложках ориентации (100) InN не был

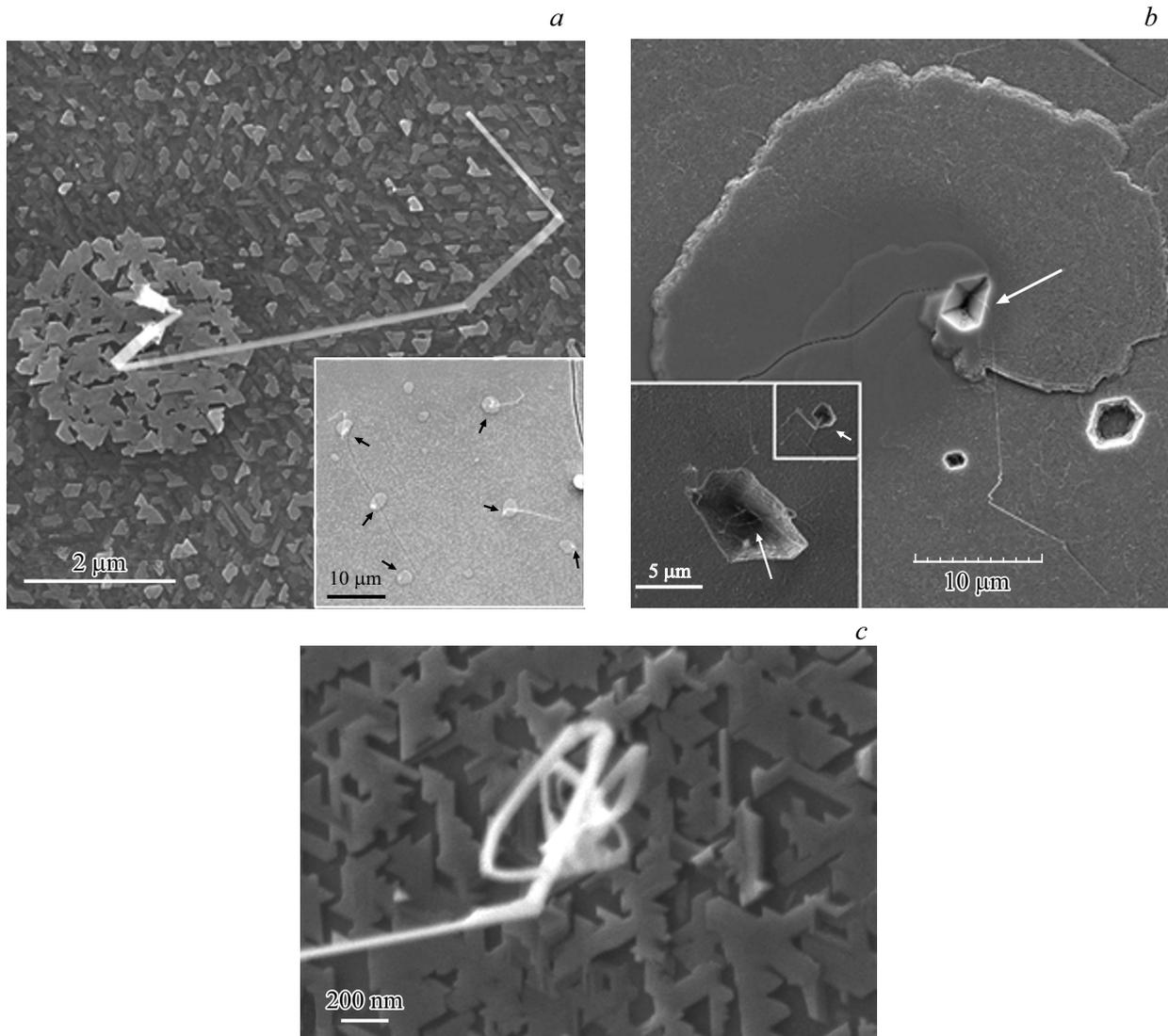


Рис. 1. РЭМ-изображение механизма роста нитевидных нанокристаллов на пьедесталах на поверхности InGaN на подложке с ориентацией (110) (*a*) и на месте выхода дислокации на подложке (111) (*b, c*). Вставка на части *a* демонстрирует область с пьедесталами, на каждом из которых растет по отдельному нанокристаллу. На части *c* представлена начальная стадия роста „закрученного“ ННК.

обнаружен вовсе, во всяком случае в пределах чувствительности приборов. На рис. 2 в качестве примера приведена дифрактограмма образца, выращенного на подложке ориентации (111). По смещению брэгговских углов для гексагональной оси c были оценены сверху упругие напряжения: $\sigma_{\text{InN}} \approx -4$ GPa и $\sigma_{\text{GaN}} \approx -12$ GPa, тогда как для подложки (110) они оказались меньше и составили $\sigma_{\text{InN}} \approx -0.78$ GPa, $\sigma_{\text{GaN}} \approx 3$ GPa. Вдоль оси c InN растянут, т.е. вдоль оси a происходит сжатие. Отметим, что эти оценки являются достаточно грубыми, поскольку в системе присутствуют не чистые вещества, а твердые растворы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Отметим также, что знаки напряжений на подложке (110) у InN и GaN различаются, что существенно меняет природу роста пленок по сравнению со случаем подложки (111).

На рис. 1, *b* приведено изображение поверхности подложки ориентации (111). На ней образуются ННК ленточного типа, растущие из V -дефектов. Их образование похоже на раскручивание сжатой тонкой пружины, конец которой, высвобождаясь и имея момент вращения, начинает случайным образом вращаться, все более и более запутываясь и образуя клубок переплетенных нитевидных кристаллов. Подобный механизм реализуется за счет сжимающих напряжений и значительного различия этих напряжений в InN и GaN. На поверхности пленки более крупный по сравнению с Ga атом In будет легко вступать в реакцию с HCl и испаряться. Лишь внутри V -дефектов, где практически все напряжения срелаксировали, он может находиться короткое время, а затем будет либо испаряться, либо образовывать на

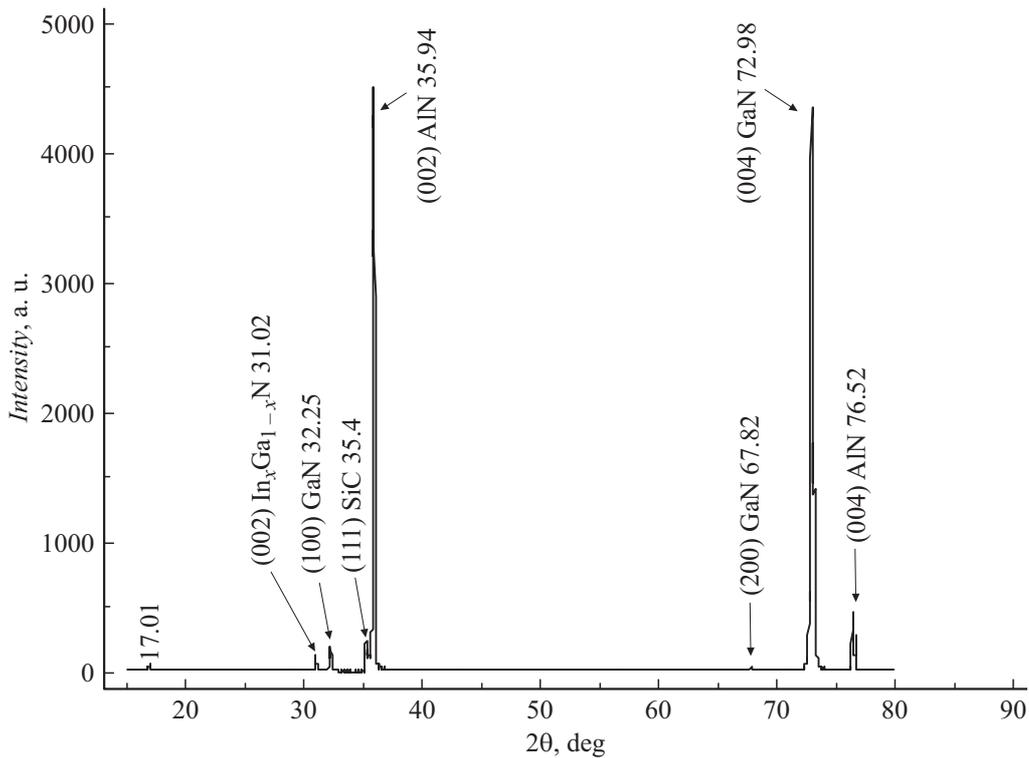


Рис. 2. Дифрактограмма образца InGaN, выращенного на подложке SiC/Si (111).

поверхности стенок V -дефектов ростовые слои. Эти слои по мере их „закручивания“ все больше и больше будут подвергаться сжатию, что в конечном счете приведет к отрыву их от стенок V -дефектов и дальнейшему свободному росту вдоль поверхности подложки. Образование V -дефектов в слое GaN, как показано в [15], связано с образованием малоугловых границ зерен, приводящих к упругим деформациям, нарушению стехиометрического состава адатомов, из ансамбля которых растет пленка GaN, и формированию дислокации. Впоследствии в этом месте реализуется слоисто-спиральный рост [16] GaN, что хорошо видно по частично незаросшему верхнему слою, а само зарождение ННК происходит непосредственно возле или в ядре дислокации. Средняя длина ленточных нанокристаллов составляет $30\text{--}60\ \mu\text{m}$. Отметим, что рядом с ядром дислокации (но вне его) упругие напряжения максимальны. В ядре же наблюдается их резкая релаксация. Для оценки была измерена серия рамановских спектров пленки на различных расстояниях от ядра дислокации (рис. 3). По смещению одного из основных пиков $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ $E_{2(\text{high})}$ ($\sim 568\ \text{cm}^{-1}$ при $x < 0.05$ [17,18]) была сделана оценка упругих напряжений σ (рис. 3) согласно формуле $\Delta\omega = 4.3\sigma$ [$\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$] [18]. Вблизи ядра дислокации упругие напряжения достигают $0.88\ \text{GPa}$, тогда как вне области дислокации оценка дает $\sim 0.7\ \text{GPa}$. Отметим, что положение рамановской линии также зависит от мольной доли индия x в составе твердого раствора,

ввиду чего полученная оценка также является довольно грубой [17].

На поверхности подложки ориентации (110), как и на подложке ориентации (111), образовались ННК ленточного типа (рис. 1, *a*). Однако в случае (110) они зарождаются на поверхности сросшихся зародышей верхнего слоя GaN, образующих пьедесталы. Затравкой для нанокристаллов является один из зародышей, входящий в конгломерат (пьедестал). Отметим, что рост ННК на пьедесталах наблюдался в работе [19], однако в большинстве случаев размер пьедесталов был сопоставим с диаметром ННК. В данном случае диаметр сросшегося конгломерата (пьедестала) составляет величину порядка $2\text{--}3\ \mu\text{m}$, что значительно больше диаметра ННК. Ленточные ННК на поверхности (110) на начальном этапе роста не образуют переплетений. Они расположены вдоль поверхности подложки и имеют длинные прямые участки с резкими изломами общей длиной порядка $10\ \mu\text{m}$. Отметим, что нитевидные кристаллы, растущие по этому механизму, наблюдаются исключительно на пьедесталах (см. вставку на рис. 1, *a*). И этот механизм совершенно понятен с изложенной выше точки зрения. Действительно, на поверхности (110) в среднем по слою GaN упругие напряжения являются растягивающими. Образование конгломератов (пьедесталов) связано с дефектами в слое под ними. Упругие (растягивающие) напряжения приводят к тому, что состав паровой фазы над пьедесталом и над свободной поверхностью подложки различен. Большому атому In выгоднее адсорбироваться

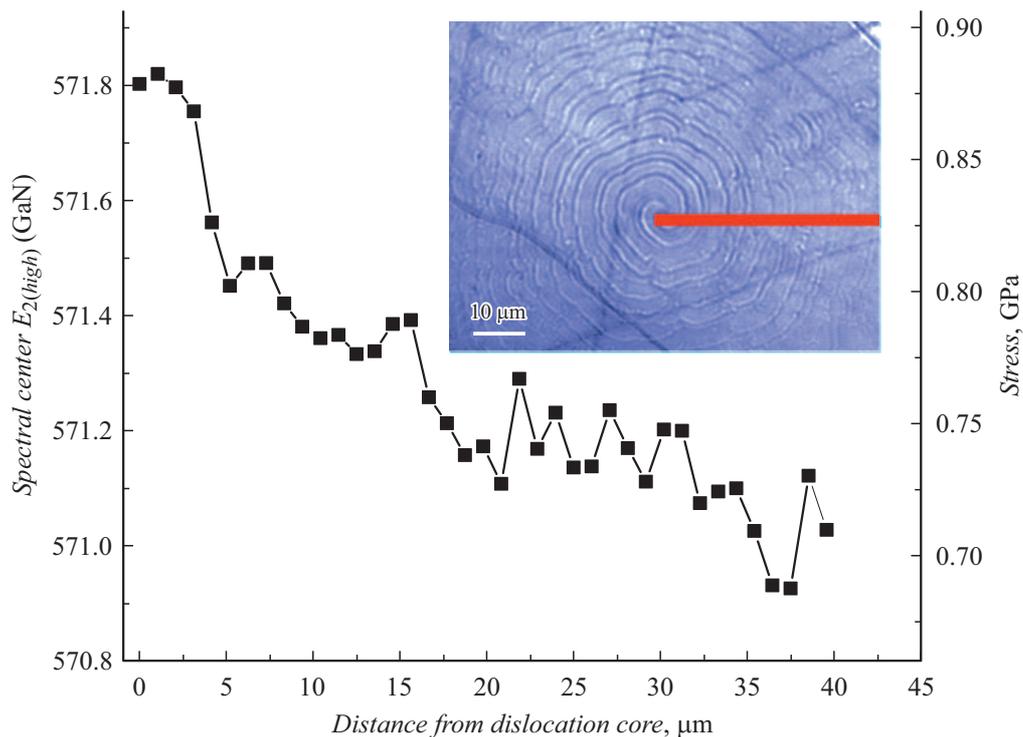


Рис. 3. Положение рамановской линии $E_{2(\text{high})}$ и полученная по нему оценка величины упругих напряжений на различных расстояниях от ядра дислокации. Измерения сделаны вдоль линии, отмеченной на вставке.

на поверхности пьедестала, что в конечном счете и приводит к зарождению ННК на его вершине.

Таким образом, в работе продемонстрирована реализация новых механизмов роста ННК при росте пленок InGaN методом ХГЭ на подложках *nano*-SiC/Si. Показано, что индий, добавленный в паровую фазу, играет роль катализатора, стимулирующего зарождение ННК.

Благодарности

Исследования проводились с использованием оборудования УНУ „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ (ИПМаш РАН, Санкт-Петербург).

Авторы выражают благодарность демонстрационной лаборатории ООО „Тескан“ за содействие в электронно-микроскопических исследованиях, а также А.С. Гращенко за помощь в приготовлении образца SiC/Si.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-72-30004).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.O. Gridchin, K.P. Kotlyar, R.R. Reznik, A.S. Dragunova, N.V. Kryzhanovskaya, V.V. Lendyashova, D.A. Kirilenko, I.P. Soshnikov, D.S. Shevchuk, G.G. Cirlin, *Nanotechnology*, **32** (33), 335604 (2021). DOI: 10.1088/1361-6528/ac0027
- [2] E. Roche, Y. Andre, G. Avit, C. Bougerol, D. Castelluci, F. Reveret, G. Evelyne, F. Medard, J. Leymarie, T. Jean, V.G. Dubrovskii, A. Trassoudaine, *Nanotechnology*, **29** (46), 465602 (2018). DOI: 10.1088/1361-6528/aadde1
- [3] H. Hijazi, M. Zeghouane, J. Jridi, E. Gil, D. Castelluci, V.G. Dubrovskii, C. Bougerol, Y. Andre, A. Trassoudaine, *Nanotechnology*, **32** (15), 155601 (2021). DOI: 10.1088/1361-6528/abdb16
- [4] В.О. Гридчин, Р.Р. Резник, К.П. Котляр, А.С. Драгунова, Н.В. Крыжановская, А.Ю. Серов, С.А. Кукушкин, Г.Э. Цырлин, *Письма в ЖТФ*, **47** (21), 32 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.21.51626.18894
- [5] Y. Sato, S. Sato, *J. Cryst. Growth*, **144** (1-2), 15 (1994). DOI: 10.1016/0022-0248(94)90004-3
- [6] H. Sunakawa, A. Atsushi Yamaguchi, A. Kimura, A. Usui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (11A), L1395 (1996). DOI: 10.1143/JJAP.35.L1395
- [7] N. Takahashi, J. Ogasawara, A. Koukitu, *J. Cryst. Growth*, **172** (3-4), 298 (1997). DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00751-8
- [8] I. Grzegory, S. Krukowski, J. Jun, M. Bockowski, M. Wroblewski, S. Porowski, *AIP Conf. Proc.*, **309** (1), 565 (1994). DOI: 10.1063/1.46099
- [9] K. Hanaoka, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, *J. Cryst. Growth*, **318** (1), 441 (2011). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.11.079

- [10] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Письма в ЖТФ, **47** (9), 51 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.19.51516.18879
- [11] B. Dzuba, T. Nguyen, Y. Cao, R.E. Diaz, M.J. Manfra, O. Malis, J. Appl. Phys., **130** (10), 105702 (2021). DOI: 10.1063/5.0058154
- [12] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, J. Appl. Phys., **113** (2), 024909 (2013). DOI: 10.1063/1.4773343
- [13] С.А. Кукушкин, Ш.Ш. Шарофидинов, ФТТ, **61** (12), 2338 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48549.51ks [S.A. Kukushkin, Sh.Sh. Sharofidinov, Phys. Solid State, **61** (12), 2342 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419120254].
- [14] Ш.Ш. Шарофидинов, С.А. Кукушкин, А.В. Редьков, А.С. Гращенко, А.В. Осипов, Письма в ЖТФ, **45** (14), 24 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.14.48018.17841 [Sh.Sh. Sharofidinov, S.A. Kukushkin, A.V. Red'kov, A.S. Grashchenko, A.V. Osipov, Tech. Phys. Lett., **45** (7), 711 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019070277].
- [15] S.A. Kukushkin, Sh.Sh. Sharofidinov, A.V. Osipov, A.V. Redkov, V.V. Kidalov, A.S. Grashchenko, I.P. Soshnikov, A.F. Dydenchuk, ECS J. Solid State Sci. Technol., **7** (9), P480 (2018). DOI: 10.1149/2.0191809jss
- [16] A.V. Redkov, S.A. Kukushkin, Cryst. Growth Des., **20** (4), 2590 (2020). DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01721
- [17] S. Hernández, R. Cuscó, D. Pastor, L. Artús, K.P. O'Donnell, R.W. Martin, I.M. Watson, Y. Nanishi, E. Calleja, J. Appl. Phys., **98** (1), 013511 (2005). DOI: 10.1063/1.1940139
- [18] S. Tripathy, S.J. Chua, P. Chen, Z.L. Miao, J. Appl. Phys., **92** (7), 3503 (2002). DOI: 10.1063/1.1502921
- [19] Y.Y. Hervieu, J. Cryst. Growth, **568-569**, 126187 (2021). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2021.126187