

## Формирование квантовых точек GaN при повышении температуры в потоке аммиака

© Я.Е. Майдэбура, Т.В. Малин, К.С. Журавлев

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: hnxyr5@gmail.com

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

В окончательной редакции 25 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Методом дифракции быстрых электронов на отражение выполнено экспериментальное исследование преобразования двумерного слоя GaN в трехмерные островки (2D–3D переход) при повышении температуры в потоке аммиака. Полученные результаты были объяснены в рамках разработанной ранее кинетической модели и модели равновесия Mariette. Показано, что с повышением температуры за счет процессов десорбции частиц  $\text{NH}_2$  поверхностная энергия увеличивается, 3D состояние поверхности становится энергетически выгодным, и происходит формирование 3D островков. При дальнейшем повышении температуры за счет процессов диссоциации частиц  $\text{NH}_2$  и  $\text{NH}$  поверхностная энергия уменьшается и 2D состояние поверхности снова становится энергетически выгодным, в результате чего 3D островки преобразовываются обратно в 2D слой.

**Ключевые слова:** квантовые точки GaN, поверхностные процессы, ДБЭО, МЛЭ.

DOI: 10.21883/FTP.2022.07.52757.12

### 1. Введение

Полупроводники нитридов III группы в последние десятилетия вызывают большой интерес исследователей из-за возможности расширения спектрального диапазона работы светоизлучающих и фотоприемных устройств от инфракрасного до ультрафиолетового диапазона за счет использования твердых растворов соединений  $\text{InN}$ ,  $\text{GaN}$  и  $\text{AlN}$  [1,2]. Создание оптоэлектронных устройств на основе нитридов III группы, однако, сопряжено с существенной проблемой низкого качества выращенных гетероструктур из-за использования чужеродных подложек, что приводит к высокой плотности дислокаций и структурным дефектам. Дислокации и структурные дефекты выступают в роли центров безызлучательной рекомбинации, в результате чего эффективность работы оптоэлектронных устройств снижается. Одно из решений данной проблемы заключается в использовании трехмерных наноструктур, известных как квантовые точки (КТ), которые выступают в качестве ловушки для носителей заряда и препятствуют их диффузии к центрам безызлучательной рекомбинации. С точки зрения электронных свойств КТ являются нуль-мерными объектами с присущими им квантово-размерными эффектами, что приводит к высокой термической стабильности и квантовой эффективности излучения и детектирования.

КТ обычно формируются в соответствии с механизмом Странского–Крастанова (С–К), в котором преобразование двумерного (2D) слоя в трехмерные (3D) островки, т.е. 2D–3D переход, происходит во время роста при достижении критической толщины растущего слоя. В работе [3] было продемонстрировано, что GaN

КТ на поверхности  $\text{AlN}$  формируются по механизму С–К при их выращивании методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) с плазменным источником азота. Формирование GaN КТ по механизму С–К было продемонстрировано также с использованием технологии металлоорганического осаждения из газовой фазы [4]. Однако при росте GaN КТ методом аммиачной МЛЭ 2D–3D переход при повышении толщины 2D слоя не наблюдается, и релаксация упругих напряжений, накопленных в слое GaN, происходит через образование дислокаций несоответствия. Для формирования GaN КТ необходима модификация поверхности и увеличение поверхностной энергии, что происходит при отключении [5,6] или снижении потока аммиака [5].

Согласно данным работ [6,7], энергетические затраты на создание поверхностей КТ уменьшаются с увеличением поверхностной энергии двумерного слоя GaN, что приводит к 2D–3D переходу. В работах [8,9] было теоретически показано, что неспассивированная поверхность GaN (0001) с разорванными связями на поверхности имеет более высокую поверхностную энергию, чем поверхность, заполненная частицами  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{N}$ , которые образуются при диссоциации аммиака. Более того, адсорбция на свободную поверхность GaN (0001) молекул и радикалов аммиака, а также атомов водорода всегда понижает поверхностную энергию слоя GaN (0001), что было показано в работах [10–12]. В работах [5,7] 2D–3D переход псевдоморфного слоя GaN, выращенного на поверхности  $\text{AlN}$ , при отключении/снижении потока аммиака был исследован экспериментально и была предложена кинетическая модель для описания механизмов 2D–3D перехода. Кинетическая модель позволяет оценить переход от состояния поверхности, заполненной

аммиаком и его фрагментами, к состоянию свободной поверхности. Кроме элементного состава, в модели учитывается процесс занятия частицами различных положений на поверхности слоя GaN. Например, частица NH может занимать положение непосредственно над поверхностным атомом Ga, соединяя 2 (положение Br) или 3 поверхностных атомов Ga (положение H3). Эти процессы на поверхности описываются системой дифференциальных уравнений, в которой учитывается вклад в степень заполнения поверхности фрагментов аммиака и их положения на поверхности. В результате получается зависимость степени заполнения поверхности частицами аммиака и поверхностной энергии слоя GaN от времени при различных фиксированных ростовых условиях.

В работе [13] нами был продемонстрирован альтернативный способ модификации поверхности и формирования GaN КТ, который заключается в изменении условий роста (повышении температуры) при фиксированном потоке аммиака и отключенном потоке галлия. В данной работе мы экспериментально исследовали кинетику 2D–3D перехода при повышении температуры в низком потоке аммиака, рассчитали полную энергию на единицу площади для 2D и 3D состояния поверхности слоя GaN в зависимости от температуры и объяснили экспериментальные результаты в рамках разработанной кинетической модели.

## 2. Эксперимент

Исследования 2D–3D перехода проводились на установке МЛЭ Ribeg CBE-32 с аммиаком в качестве источника азота и эффузионными ячейками Кнудсена в качестве источников галлия и алюминия. Исследование морфологии слоя GaN проводилось *in situ* методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Анализ изменения дифракционных картин проводился с помощью системы kSA 400 фирмы k-Space Associates. Измерение температуры подложки проводилось при помощи пирометра Igon, термопары и миниатюрного спектрометра Ocean Optics USB4000. На базе спектрометра был реализован метод определения температуры растущего слоя, основанный на измерении спектра излучения нагретой подложки, что подробно описано в работе [14]: при помощи спектрометра измеряется температура металлической пленки, нанесенной с обратной стороны сапфировой подложки, а не ростовой поверхности. Разница в температуре между ростовой поверхностью и металлической пленкой составляет не более десятых долей единиц градусов. Кроме того, нормировка спектров излучения пленки на спектр чувствительности системы регистрации вносит ошибку в 3–4°C. В результате чего температура в эксперименте определяется с точностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Задание и контроль давления аммиака в ростовой камере осуществлялись с помощью контроллера массового расхода. Ростовые эксперименты заключались в следующем. На сапфировой

подложке с ориентацией (0001) выращивался буферный слой AlN толщиной  $\sim 360$  нм, поверх которого был выращен слой GaN толщиной 2 нм. После чего поток галлия отключался, рост GaN останавливался, и поток аммиака уменьшался до  $15 \text{ sccm}$  и фиксировался. Затем для наблюдения 2D–3D перехода температуру увеличивали со скоростью  $9.2^\circ\text{C}/\text{мин}$  от  $725 \pm 5$  до  $790 \pm 5^\circ\text{C}$ .

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена кинетика интенсивности 3D рефлекса GaN при фиксированном значении потока аммиака  $15 \text{ sccm}$  в зависимости от температуры в диапазоне  $725\text{--}790^\circ\text{C}$ . Отчетливо видно, что при температуре выше  $T_{\text{low}} = 740 \pm 5^\circ\text{C}$  интенсивность 3D рефлекса увеличивается, а при температуре выше  $T_{\text{high}} = 770 \pm 5^\circ\text{C}$  снижается.

В работе [14] мы связали спад интенсивности 3D рефлекса с термическим разложением, т.е. послонным испарением КТ GaN, что согласуется с предположениями, сделанными в работах [6,15]. Однако в работах [5,7] мы предложили альтернативный механизм, ответственный за снижение интенсивности 3D рефлекса, т.е. исчезновение 3D островков GaN, при высоких температурах. Указанный механизм заключается в перемещении частиц  $\text{NH}_2$ , NH и N в энергетически более выгодные положения, что эффективно понижает поверхностную энергию слоя GaN, стимулируя тем самым обратный 3D–2D переход, который выражается в преобразовании 3D островков в 2D слой. Подобное наблюдалось ранее при последовательном выключении/включении потока аммиака [5].

В данной статье мы использовали кинетическую модель для оценки изменения поверхностной энергии слоя

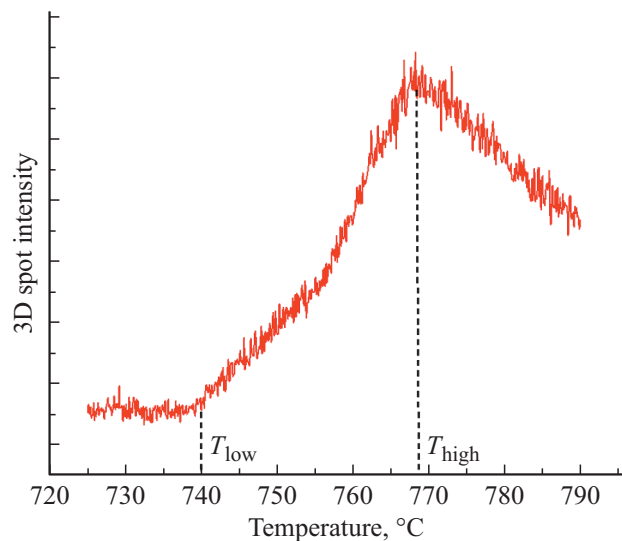


Рис. 1. Изменение интенсивности 3D рефлекса слоя GaN в зависимости от температуры при потоке аммиака  $15 \text{ sccm}$ .

GaN при повышении температуры в потоке аммиака. Образование 3D островков при повышении температуры в низком потоке аммиака было описано с помощью кинетической модели [6] и модели равновесия Н. Mariette [16], которая записывается как

$$E_{2D} = M\varepsilon^2 h + \gamma_{(0001)},$$

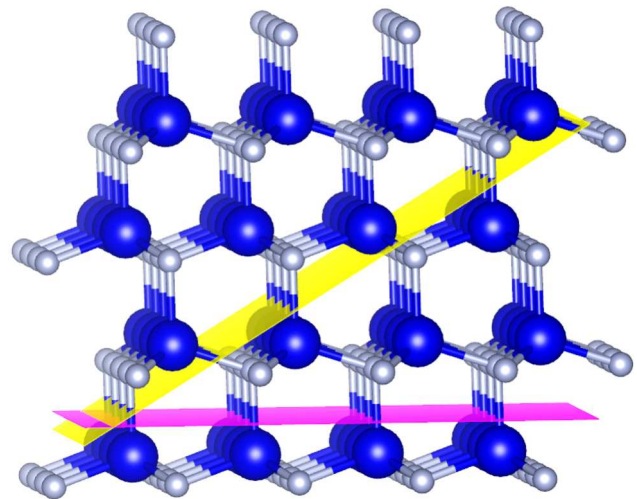
$$E_{3D} = (1 - \alpha)M\varepsilon^2 h + \gamma_{(0001)}(1 - \beta) + \beta \frac{\gamma_{\{10\bar{1}3\}}}{\cos \theta}. \quad (1)$$

Здесь  $E_{2D}$  и  $E_{3D}$  — энергии 2D и 3D состояния поверхности соответственно,  $M$  — двухосный модуль упругости GaN,  $\varepsilon$  — несоответствие параметра решетки между GaN и AlN,  $h$  — толщина слоя GaN,  $\alpha$  — часть упругой энергии, которая релаксирует во время формирования КТ,  $\gamma$  — поверхностная энергия слоя GaN,  $\beta$  — часть поверхности слоя GaN, заполненная 3D островками,  $\gamma_{\{10\bar{1}3\}}$  — поверхностная энергия граней КТ,  $\theta$  — угол между плоскостью (0001) и гранями КТ. Согласно модели Mariette, 2D–3D переход становится энергетически выгодным, когда выигрыш в релаксации упругой энергии, накопленной в 2D слое, превышает энергетические затраты на создание новых поверхностей КТ. Эта модель была развита, было учтено, что с ростом температуры поверхности слоя GaN происходит изменение коэффициентов дифференциальных уравнений, которые являются константами химических реакций и записываются в виде уравнения Аррениуса:

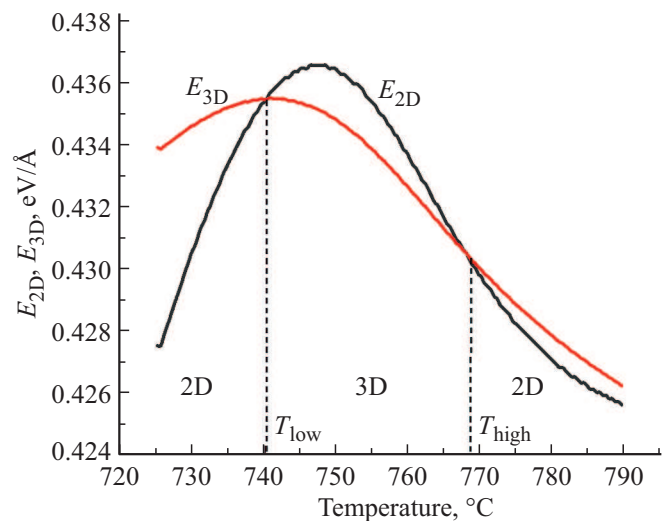
$$K = k_0 \exp(-E_A/k_B(T + dT)), \quad (2)$$

где  $k_0$  — предэкспоненциальный коэффициент, определяющий частоту столкновений частиц (попыток реакций), и  $E_A$  — энергия активации реакции.

Для оценки изменения полной энергии 3D и 2D состояния поверхности слоя GaN (0001) при изменении температуры мы рассчитали изменение поверхностной энергии 2D слоя GaN при изменении температуры. Остальные компоненты уравнений модели Mariette были выбраны следующим образом: степень покрытия  $\beta = 0.5$  была оценена через среднюю плотность и средний диаметр основания 3D островков, взятые из работы [5]; значение двухосного модуля упругости для расчета упругой энергии взято из [17]; степень релаксации упругой энергии была выбрана равной 0.215 исходя из равенства температур  $T_{low}$  и  $T_{high}$  на экспериментальной кривой таковым на расчетной кривой; поверхностная энергия граней  $\{10\bar{1}3\}$  оценивалась путем сравнения количества разорванных связей на единицу площади плоскостей (0001) и  $(10\bar{1}3)$ , равных 11 и 12 связей/нм<sup>2</sup> соответственно (показано на рис. 2), а также используя результаты теоретических расчетов поверхностной энергии пустой поверхности GaN [18]. Кроме этого, было принято, что накопленная в слое GaN упругая энергия с ростом температуры не изменяется, так как коэффициенты теплового расширения для AlN и GaN в  $c$ -плоскости отличаются слабо [19,20]. Поверхностная



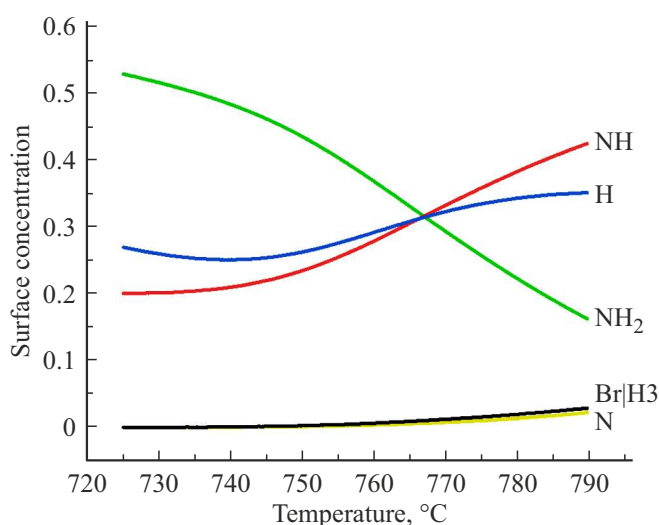
**Рис. 2.** Кристаллическая решетка слоя  $w$ -GaN с выделенными плоскостями. Большие синие сферы — атомы Ga, маленькие серые сферы — атомы N. Плоскость (0001) показана фиолетовым цветом, плоскость  $(10\bar{1}3)$  показана желтым цветом. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).



**Рис. 3.** Полная энергия 2D (черная линия) и 3D (красная линия) состояния морфологии слоя GaN в зависимости от температуры.

энергия граней КТ, напротив, с ростом температуры снижается [5].

На рис. 3 представлены результаты расчета полной энергии слоя GaN с 2D и 3D морфологией в зависимости от температуры. С ростом температуры полная энергия 2D и 3D состояний поверхности увеличивается до определенного значения, проходит максимум и начинает снижаться. Поведение полной энергии 2D состояния (черная линия на рис. 3) полностью повторяет поведение поверхностной энергии 2D слоя GaN при изменении температуры, потому что в уравнение (1) для  $E_{2D}$



**Рис. 4.** Поверхностные концентрации частиц NH<sub>2</sub> (зеленая линия), NH (красная линия), H (синяя линия), N (желтая линия), частицы NH<sub>2</sub>, NH и N в положениях Br и H<sub>3</sub> в зависимости от температуры.

поверхностная энергия входит как  $\gamma$ , а упругая энергия от температуры практически не зависит. С другой стороны, поведение полной энергии 3D состояния (красная линия на рис. 3) отличается от такового для полной энергии 2D состояния, потому что в уравнение (1) для  $E_{3D}$  поверхностная энергия входит как  $\gamma(1 - \beta)$ , а поверхностная энергия граней КТ монотонно убывает с ростом температуры. На рис. 4 представлены результаты расчета поверхностной концентрации фрагментов аммиака и частиц в энергетически более выгодных положениях (на рисунке указаны как Br|H<sub>3</sub>) в зависимости от температуры при потоке аммиака 15 ссст. Согласно рис. 4, поверхностная концентрация частиц NH<sub>2</sub> с ростом температуры уменьшается, в то время как поверхностная концентрация частиц NH увеличивается. С другой стороны, поверхностная концентрация частиц H, проходя минимум, начинает увеличиваться с ростом температуры, а поверхностная концентрация частиц N и частиц в положениях Br|H<sub>3</sub> практически не изменяется. Таким образом, с повышением температуры поверхностная энергия за счет десорбции и опустошения поверхности увеличивается, а при дальнейшем повышении температуры за счет процессов диссоциации частиц NH<sub>2</sub> и NH и увеличения концентрации на поверхности частиц NH, H и N поверхностная энергия уменьшается. Частицы NH<sub>2</sub>, NH и N практически не занимают энергетически более выгодные положения, потому что при низких температурах и в присутствии потока аммиака механизм перехода частиц в энергетически выгодные положения подавлен [7]. Таким образом, по мере повышения температуры и достижения  $T_{low}$  полная энергия 2D состояния становится выше полной энергии 3D состояния, и образование 3D островков становится

энергетически выгодным, а при достижении  $T_{high}$  ситуация меняется, и энергетически выгодной становится 2D морфология поверхности слоя GaN.

#### 4. Заключение

В данной работе методом ДБЭО было экспериментально исследовано преобразование 2D слоя GaN в 3D островки (2D–3D переход) при повышении температуры в низком потоке аммиака. Теоретически с помощью разработанной кинетической модели и модели равновесия Mariette было рассчитано изменение с температурой поверхностных концентраций фрагментов аммиака на поверхности слоя GaN, изменение поверхностной энергии 2D слоя GaN и изменение полной энергии слоя GaN с 2D и 3D морфологией. Показано, что при повышении температуры поверхностная энергия увеличивается за счет процессов десорбции частиц NH<sub>2</sub>, 3D состояние поверхности становится энергетически выгодным и происходит формирование 3D островков. При дальнейшем повышении температуры за счет процессов диссоциации частиц NH<sub>2</sub> и NH поверхностная энергия уменьшается и 2D состояние поверхности снова становится энергетически выгодным, в результате чего 3D островки начинают преобразовываться обратно в 2D слой.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] O. Ambacher. J. Phys. D: Appl. Phys., **31**, 2653 (1998).
- [2] S. N. Mohammad, H. Morkoç. Progr. Quant. Electron., **20**, 361 (1996).
- [3] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, J.L. Rouvière. Phys. Rev. B, **56**, R7069 (1997).
- [4] M. Miyamura, K. Tachibana, Y. Arakawa. Appl. Phys. Lett., **80**, 3937 (2002).
- [5] Y.E. Maidebura, T.V. Malin, K.S. Zhuravlev. Appl. Phys. Lett., **120**, 053101 (2022).
- [6] B. Damilano, J. Brault, J. Massies. J. Appl. Phys., **118**, 024304 (2015).
- [7] Y.E. Maidebura, V.G. Mansurov, T.V. Malin, K.S. Zhuravlev. Appl. Surf. Sci., **577**, 151802 (2022).
- [8] W. Walkosz, P. Zapol, G.B. Stephenson. Phys. Rev. B, **85**, 033308 (2012).
- [9] C.G. Van de Walle, J. Neugebauer. Phys. Rev. Lett., **88**, 066103 (2002).
- [10] S. Krukowski, P. Kempisty, P. Strąk. Cryst. Res. Technol., **44**, 1038 (2009).

- [11] L.C. Grabow, J.J. Uhlrich, T.F. Kuech, M. Mavrikakis. *Surf. Sci.*, **603**, 387 (2009).
- [12] Y.S. Won, J. Lee, C.S. Kim, S.S. Park. *Surf. Sci.*, **603**, L31 (2009).
- [13] Y.E. Maidebura, V.G. Mansurov, T.V. Malin, D.S. Milakhin, K.S. Zhuravlev. In: IEEE 22nd Int. Conf. Young Professionals in Electron Devices and Materials, 83 (2021).
- [14] T.V. Malin, V.G. Mansurov, A.M. Gilinskii, D.Y. Protasov, A.S. Kozhukhov, A.P. Vasilenko, K.S. Zhuravlev. *Optoelectron. Instrum. Data Process.*, **49**, 429 (2013).
- [15] S. Tamariz, G. Callsen, N. Grandjean. *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 082101 (2019).
- [16] H. Mariette. *Comptes Rendus Physique*, **6**, 23 (2005).
- [17] B.J. Skromme, H. Zhao, D. Wang, H.S. Kong, M.T. Leonard, G.E. Bulman, R.J. Molnar. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 829 (1997).
- [18] J. Zhang, Y. Zhang, K. Tse, B. Deng, H. Xu, J. Zhu. *J. Appl. Phys.*, **119**, 205302 (2016).
- [19] C. Roder, S. Einfeldt, S. Figge, D. Hommel. *Phys. Rev. B*, **72**, 085218 (2005).
- [20] S. Figge, H. Kröncke, D. Hommel, B.M. Epelbaum. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 101915 (2009).

*Редактор А.Н. Смирнов*

## **GaN quantum dots formation by temperature increase in ammonia flow**

*Ya.E. Maidebura, T.V. Malin, K.S. Zhuravlev*

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,  
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** The transformation of a two-dimensional GaN layer into three-dimensional islands (2D–3D transition) with an increase in temperature in an ammonia flow was experimentally studied by the reflection high-energy electron diffraction method. The results were explained in the framework of the previously developed kinetic model and the Mariette equilibrium model. It is shown that with increasing temperature due to the desorption processes of NH<sub>2</sub> particles the surface energy increases, the 3D surface state becomes energetically favorable and 3D islands are formed. With further increase in temperature due to dissociation processes of NH<sub>2</sub> and NH particles, the surface energy decreases and the 2D surface state becomes energetically favorable again, resulting in 3D islands transforming back to 2D layer.