

УДК 06.5:08

МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВАЯ ЭПИТАКСИЯ InGaN НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ: ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ПОТОКОВ ЭЛЕМЕНТОВ III И V ГРУПП НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. В. О. Гридчин^{a, b, c, d, *}, С. Д. Комаров^e, И. П. Сошников^{a, c, d}, И. В. Штром^{a, b, c},
Р. Р. Резник^a, Н. В. Крыжановская^e, Г. Э. Цырлин^{a, b, c, d}

^aСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bСанкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

^cИнститут аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, 190103 Россия

^dФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^eНациональный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Санкт-Петербург, 190008 Россия

*e-mail: gridchinfo@gmail.com

Поступила в редакцию 26.09.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 29.11.2023 г.

В настоящей работе впервые исследовано влияние соотношения потоков элементов III и V групп на структурные и оптические характеристики нитевидных нанокристаллов InGaN, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. Обнаружено, что формирование нитевидных нанокристаллов InGaN со структурой “ядро–оболочка” происходит в том случае, если соотношение потоков элементов III и V групп с учетом коэффициента встраивания In составляет ~0.9–1.2. При этом повышение соотношения потоков элементов III и V групп от промежуточных условий роста к металл-обогащенным приводит к уменьшению содержания In от ~45 до ~35% в нитевидных нанокристаллах. Образцы такого типа демонстрируют фотолюминесценцию при комнатной температуре с максимумом в диапазоне 600–650 нм. Дальнейшее повышение соотношения потоков элементов III и V групп до ~1.3 либо его понижение до ~0.4 приводят к формированию сросшихся наноклончатых слоев с низким содержанием In. Полученные результаты могут представлять интерес для изучения процессов роста нитевидных нанокристаллов InGaN и создания RGB светоизлучающих устройств на их основе.

Ключевые слова: InGaN, нитевидные нанокристаллы, молекулярно-пучковая эпитаксия, фотолюминесценция, кремний, коэффициент встраивания In.

DOI: 10.31857/S1028096024040052, **EDN:** GJLMRR

ВВЕДЕНИЕ

Тройные соединения на основе InGaN представляют значительный интерес для создания светоизлучающих устройств, работающих в спектральном диапазоне излучения от ближнего ультрафиолетового (УФ) до ближнего инфракрасного (ИК), что обусловлено их прямозонной электронной структурой с шириной запрещенной зоны, варьируемой от ~0.7 до 3.4 эВ [1]. Однако их

активное использование затруднено сложностью получения высококачественных кристаллов данных материалов, поскольку для пары InN–GaN рассогласование по постоянным вюрцитной решетки a и c составляют ~11 и 10% соответственно [2, 3]. В конечном итоге это проявляется в резком снижении эффективности излучения коммерческих светодиодов на основе InGaN при увеличении доли In в соединении более 30% [4, 5].

Одним из перспективных способов повышения качества выращиваемых структур и получения высокоэффективных светодиодов на основе тройных соединений InGaN может являться синтез нитевидных нанокристаллов (ННК) и гетерофазных материалов на их основе. Благодаря развитой морфологии механические напряжения, возникающие в эпитаксиально растущем материале, эффективно релаксируют на свободных поверхностях. Это, во-первых, позволяет эпитаксиально выращивать практически бездефектные гетерофазные материалы в сильно рассогласованных системах, например GaN/InGaN с высоким содержанием In [6–8] и GaN на кремнии [9]. Во-вторых, может позволить контролировать выращивать тройные соединения InGaN с содержанием In, соответствующим области фазового распада на фазовой диаграмме [10–12]. Ранее было показано, что при определенных ростовых параметрах и применением метода молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) нитевидные нанокристаллы InGaN спонтанно формируются со структурой “ядро–оболочка” [12, 13]. Такая структура обеспечивает естественную пассивацию материалов с наибольшим содержанием In в твердом растворе InGaN, что может приводить к увеличению эффективности их излучения. Однако до сих пор остается не известным влияние соотношения потоков элементов III и V групп на формирование и физические свойства подобных нитевидных нанокристаллов InGaN.

Настоящая работа посвящена исследованию воздействия соотношения потоков элементов III и V групп на формирование и свойства InGaN нитевидных нанокристаллов. В исследовании потоки азота оставались постоянными в процессе роста, а потоки металлов Ga и In варьировали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитевидные нанокристаллы InGaN выращивали на легированных бором подложках кремния с кристаллографической ориентацией (111) на установке Riber Compact 12. Перед загрузкой в ростовую камеру подложки обрабатывали в растворе плавиковой кислоты и деионизированной воды в соотношении 1 : 3 для удаления оксида кремния с поверхности. Затем подложки загружали в ростовую камеру, нагревали до 950°C и отжигали в течение 20 мин. После этого температуру снижали до 650°C. После стабилизации температуры подложки инициировали запуск источника азотной плазмы при мощности 450 Вт и потоке азота N_2 , соответствующем давлению 1.4×10^{-5} Торр. Затем

одновременно открывали заслонки источников In и Ga, и рост InGaN продолжался 21 ч 25 мин. Была проведена серия экспериментов, в которой потоки F_{In} и F_{Ga} были равны между собой, поток азота был постоянным, но изменяли суммарную величину $F_{III} = F_{In} + F_{Ga}$. Измерения потоков проводили с помощью датчика Байярда–Альперта непосредственно у ростовой поверхности подложки.

Контроль над состоянием поверхности и процессом формирования нитевидных нанокристаллов осуществляли с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭ). Полученные картины дифракции после отжига подложек перед ростом кристаллов свидетельствовали о чистой поверхности Si(111) с поверхностной реконструкцией (7×7).

Морфологические свойства образцов были исследованы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Supra 25 Zeiss. Работы по исследованию фотолюминесценции выполнены на уникальной научной установке “Комплексный оптоэлектронный стенд НИУ ВШЭ–Санкт-Петербург” методом спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре с использованием He–Cd лазера (с длиной волны излучения 325 нм) и мощностью накачки 6.5 мВт. Сигнал детектировали с использованием монохроматора Sol instruments MS5204i и кремниевого фотодетектора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния соотношения потоков элементов III и V групп необходимо учесть следующее. При выращивании нитридов металлов III группы методом молекулярно-лучевой эпитаксии с плазменной активацией азота лишь часть газообразного азота встраивается в структуру выращиваемого образца (активный азот F_N). При температуре подложки порядка 600–670°C имеет место активная десорбция In с ростовой поверхности, а десорбцией галлия отсутствует. Для оценки количества активного азота F_N предварительно проводили эксперименты по росту GaN на подложке 4H-SiC/Si(111), полученной методом согласованного замещения атомов [14]. Использование 4H-SiC/Si(111) позволило исключить влияние рассогласования параметров решеток на рост GaN. Температура подложки во время роста составляла 680°C, что позволило не учитывать десорбцию Ga с ростовой поверхности. Потоки F_{Ga} в эквивалентных давлении единицах составляли от 0.5 до 2.5×10^{-7} Торр. Время

роста образцов составляло 1 ч. По истечении времени роста при потоке 0.5×10^{-7} Торр фиксировали картины ДБЭ, затем поток повышали, и процедуру повторяли. При достижении потока $F_{\text{Ga}} = 2 \times 10^{-7}$ Торр наблюдали картину ДБЭ, состоящую из трехмерной точечной и двумерной линейчатой ДБЭ, что позволило оценить соотношение $F_{\text{Ga}}/F_{\text{N}}$ как близкое к 1.

В нашем случае образцы InGaN выращивали в условиях значительной десорбции In ($T_s = 650^\circ\text{C}$). Тогда для оценки стехиометрических условий роста InGaN необходимо использовать в качестве характеристического соотношения $F_{\text{III}}^*/F_{\text{N}}$, где $F_{\text{III}}^* = F_{\text{Ga}} + \alpha_{\text{In}} F_{\text{In}}$, где α_{In} — коэффициент встраивания In в InGaN. Содержание In в InGaN при сохранении азот-обогащенных условий роста можно определить выражением $x_{\text{In}} = \frac{\alpha_{\text{In}} F_{\text{In}}}{F_{\text{Ga}} + \alpha_{\text{In}} F_{\text{In}}}$ [14]. В случае металл-обогащенных условий при температурах роста выше 600°C встраивание In будет минимально [15].

Результаты экспериментов, проведенных с суммарными потоками металлов F_{III} в эквивалентных давлению единицах $(1.5\text{--}5.0) \times 10^{-7}$ Торр, представлены в верхней части рис. 1. В нижней части рис. 1 представлены типичные РЭМ-изображения, отображающие существенные изменения в структуре образца, и соответствующие им картины ДБЭ, полученные по окончании роста образцов.

При относительно низких суммарных потоках F_{III} (рис. 1а) на поверхности Si(111) формируются нанокристаллы InGaN, высота которых составляет 1.2 мкм. Более того, диаметр нанокристаллов у вершин резко сужается до 10–50 нм. В материалах со структурой такого типа резкое сужение диаметра нитевидных нанокристаллов свидетельствует

о формировании нескольких кристаллических фаз InGaN с различным содержанием In [16]. При повышении F_{III} до 2×10^{-7} Торр формируются пространственно-раздельные нитевидных нанокристаллов InGaN высотой ~2 мкм и диаметром ~100 нм (рис. 1б). Данный режим роста был детально исследован в работах [12, 17]. Нитевидные нанокристаллы такого типа имеют спонтанно-сформированную структуру “ядро–оболочка” и содержат In в “ядрах” в количестве ~40–45%. При суммарных потоках FIII, равных 2.5 и 3×10^{-7} Торр, формируются аналогичные нитевидные нанокристаллы, но большей высоты и диаметра, чем кристаллы на рис. 1б. Дальнейшее повышение потоков металлов FIII вплоть до 5×10^{-7} Торр (рис. 1в) приводит к формированию сросшегося наноколончатого слоя высотой 2.7 мкм. Диаметр наноколонн достигает 600 нм.

Полученные после окончания ростовых экспериментов изображения ДБЭ свидетельствуют о формировании кристаллов со структурой вюрцита. При выращивании образцов в суммарных потоках металлов $(3\text{--}5) \times 10^{-7}$ Торр изображения ДБЭ содержали как точечные, так и линейчатые рефлексы, что соответствовало переходу от азот-обогащенных к промежуточным и металл-обогащенным условиям роста. Стоит отметить, что во всей экспериментальной серии на поверхности выращенных образцов капель In не наблюдали.

На рис. 2 представлены нормированные спектры ФЛ от выращенных образцов, полученные при комнатной температуре. Установлено, что при уменьшении суммарной величины потоков FIII от 5 до 2×10^{-7} Торр положение максимумов ФЛ смещается в область увеличения длины волны (с 366 к 670 нм), однако при дальнейшем снижении F_{III} наблюдается обратная ситуация (кривая б на рис. 2). Кроме того, данный образец

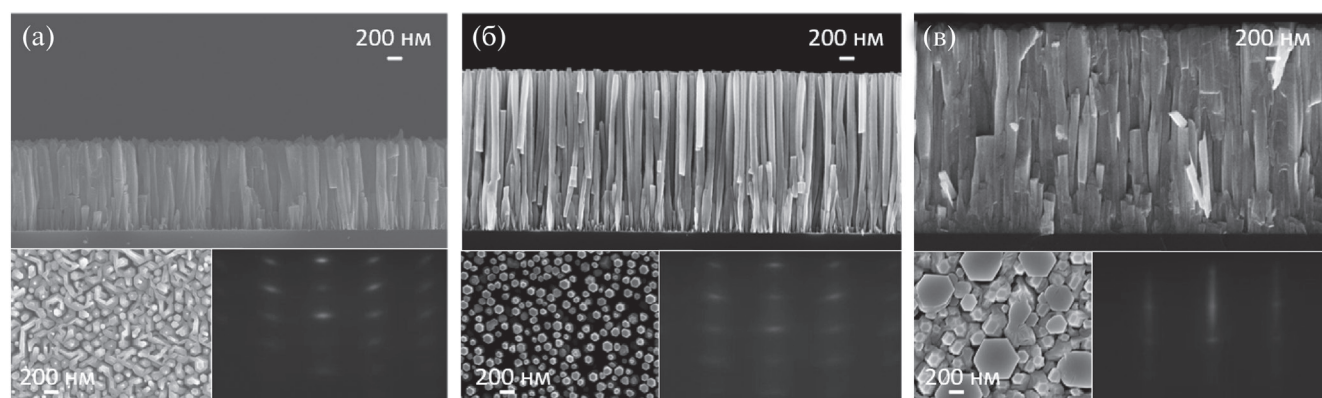


Рис. 1. Типичные РЭМ-изображения образцов, выращенных при суммарных падающих потоках F_{III} , соответствующих 1.5 (а); 2.0 (б); 5.0×10^{-7} Торр (в) и полученные картины ДБЭ после окончания роста.

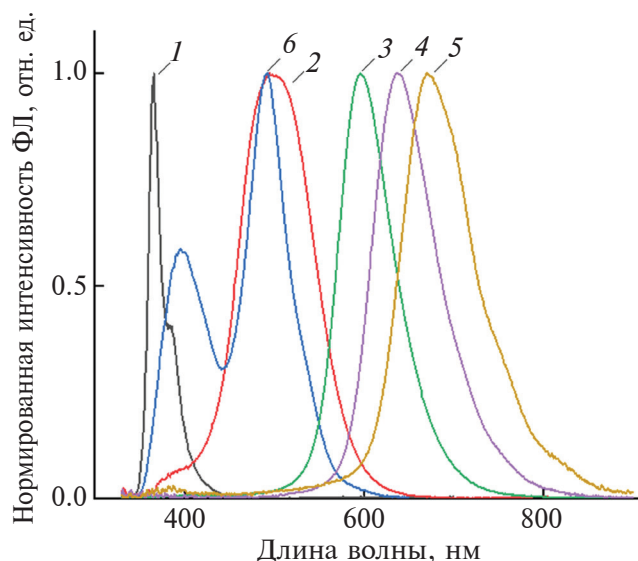


Рис. 2. Нормированные спектры ФЛ, измеренные при комнатной температуре от образцов, выращенных при потоке $F_{\text{III}} = 5.0$ (1); 4.0 (2); 3.0 (3); 2.5 (4); 2.0 (5) и 1.5×10^{-7} Торр (6).

демонстрирует два пика ФЛ, что дополнительно подтверждает образование твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с различным составом по x [17].

Как было показано ранее, содержание In в InGaN в диапазоне от 0 до 50% можно оценить с помощью спектров ФЛ [10, 12, 13, 19, 20] по модифицированному правилу Вегарда, учитывающему параметр изгиба $b = 1.43$ эВ: $E_g = xE_{g\text{InN}} + (1-x)E_{g\text{GaN}} - bx(1-x)$, где $E_{g\text{InN}}$ и $E_{g\text{GaN}}$ — ширины запрещенных зон InN и GaN (0.7 и 3.4 эВ соответственно), x — содержание In в InGaN. На рис. 3а представлена зависимость максимумов ФЛ от содержания In в InGaN, построенная по модифицированному правилу Вегарда. Для образцов, у которых наблюдали несколько максимумов ФЛ, оценивали среднее содержание индия между данными максимумами. Результаты показывают, что в выращенной серии образцов среднее содержание In составляет от 7 до 45%. С учетом химического состава в твердом растворе InGaN был рассчитан коэффициент встраивания In α_{In} и F_{III^*} по формулам выше. Затем построена зависимость содержания In от соотношения потоков элементов $F_{\text{III}^*}/F_{\text{N}}$ с учетом десорбции In с ростовой поверхности (рис. 3б). На рис. 3б пунктирной кривой обозначена граница $F_{\text{III}^*}/F_{\text{N}} = 1$. При $F_{\text{III}^*}/F_{\text{N}} > 1$ наблюдали снижение содержания In, что связано с переходом в промежуточные и затем металл-обогащенные условия роста. В свою очередь, при относительно небольших значениях $F_{\text{III}^*}/F_{\text{N}}$, близких к 0.9, содержание In составило

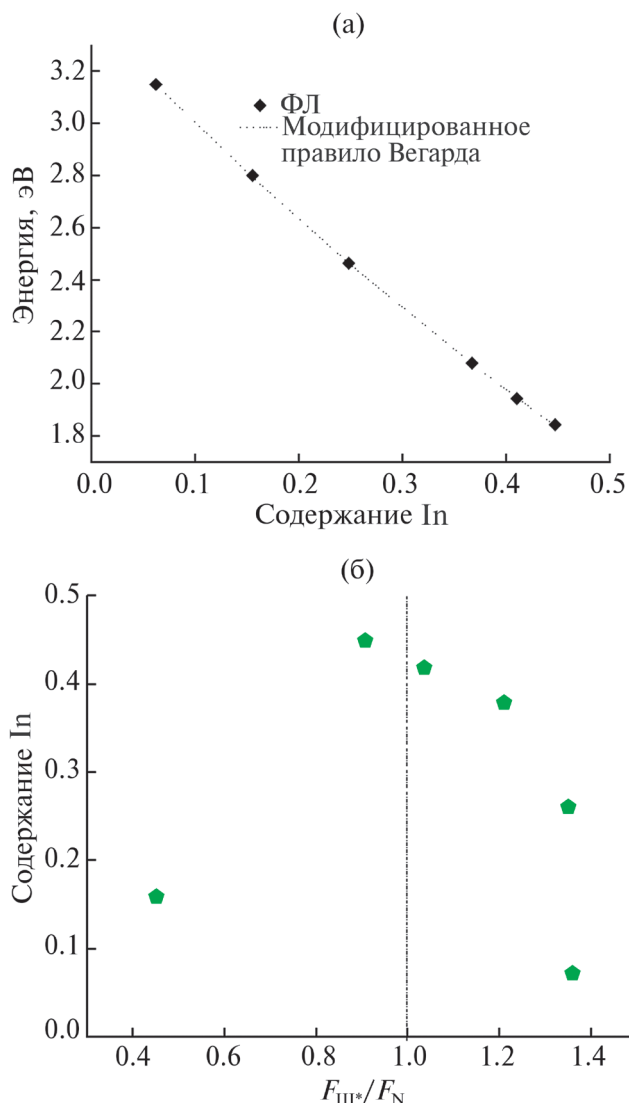


Рис. 3. Зависимость энергии излучения от содержания In в InGaN (а) и зависимость содержания In в InGaN от соотношения потоков $F_{\text{III}^*}/F_{\text{N}}$ (б).

~45%. Дальнейшее уменьшение $F_{\text{III}^*}/F_{\text{N}}$ привело к снижению содержания In в нанокристаллах InGaN.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано воздействие одновременного повышения потока F_{Ga} и F_{In} при постоянном потоке азота на структурные характеристики и оптические свойства нитевидных нанокристаллов InGaN. Впервые обнаружено, что для формирования нитевидных нанокристаллов InGaN со структурой “ядро–оболочка” необходимо поддерживать соотношение потоков элементов III и V групп около 0.9–1.2 с учетом коэффициента встраивания In. Повышение соотношения

потоков элементов III и V групп до ~1.3 либо его понижение до ~0.4 приводят к формированию сросшихся наноклончатых слоев с низким содержанием In. Таким образом, для формирования нитевидных нанокристаллов InGaN со спонтанной структурой “ядро–оболочка” необходимо поддерживать ни слишком высокое, ни слишком низкое соотношение потоков элементов III и V групп. Полученные результаты могут представлять интерес для изучения процессов роста нанокристаллов InGaN в методе молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота и создания светоизлучающих систем на основе одной группы материалов по технологии RGB.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез экспериментальных образцов InGaN и исследования их оптических свойств были выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-79-00012). Морфологические свойства экспериментальных образцов были исследованы при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета в рамках исследовательского гранта № 94031047.

Авторы выражают признательность С.А. Кукушкину за обсуждение ряда результатов данной работы и предоставление образца карбида кремния на кремнии.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morkoç H.* // Handbook of nitride semiconductors and devices, Materials Properties, Physics and Growth. John Wiley & Sons, 2009. P. 1331.
2. *Karpov S. Y.* // MRS Internet J. Nitride Semiconductor Res. 1998. V. 3. № 1. P. 1. <https://www.doi.org/10.1557/S1092578300000880>
3. *Ho I., Stringfellow G.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. № 18. P. 2701. <https://www.doi.org/10.1063/1.117683>
4. *Grandjean N.* Are III-nitride semiconductors also suitable for red emission? // Proc. SPIE OPTO. 2023, San Francisco, California, United States. <https://www.doi.org/10.1117/12.2661687>
5. *Usman M., Munsif M., Mushtaq U., Anwar A.-R., Muhammad N.* // Critical Rev. Solid State Mater. Sci. 2021. V. 46. № 5. P. 450. <https://www.doi.org/10.1080/10408436.2020.1819199>
6. *Morassi M., Largeau L., Oehler F., Song H.-G., Travers L., Julien F.H., Harmand J.Ch., Cho Y.-H., Glas F., Tchernycheva M., Gogneau N.* // Crystal Growth Design. 2018. V. 18. № 4. P. 2545. <https://www.doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00150>
7. *Pan X., Song J., Hong H., Luo M., Nötzel R.* // Opt. Exp. 2023. V. 31. № 10. P. 15772. <https://www.doi.org/10.1364/OE.486519>
8. *Liu X., Sun Yi., Malhotra Y., Pandey A., Wang P., Wu Yu., Sun K., Mi Z.* // Photonics Res. 2022. V. 10. № 2. P. 587. <https://www.doi.org/10.1364/PRJ.443165>
9. *Dubrovskii V.G., Cirlin G.E., Ustinov V.M.* // Semiconductors. 2009. V. 43. № 12. P. 1539. <https://www.doi.org/10.1134/S106378260912001X>
10. *Roche E., André Y., Avit G., Bougerol C., Castelluci D., Réveret F., Gil E., Médard F., Leymarie J., Jean T., Dubrovskii V.G., Trassoudaine A.* // Nanotechnology. 2018. V. 29. № 46. P. 465602. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6528/aadcl>
11. *Kuykendall T., Ulrich P., Yang P.* // Nature Materials. 2007. V. 6. № 12. P. 951. <https://www.doi.org/10.1038/nmat2037>
12. *Gridchin V.O., Kotlyar K.P., Reznik R.R., Dragunova A.S., Kryzhanovskaya N.V., Lendyashova V.V., Kirilenko D.A., Shevchuk D.S., Cirlin G.E.* // Nanotechnology. 2021. V. 32. № 33. P. 335604. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6528/ac0027>
13. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 13. P. 1319. <https://www.doi.org/10.1134/S0020168521130021>
14. *Ivanov S.V., Jmerik V.N., Shubina T.V., Listoshin S.B., Mizerov A.M., Sitnikova A.A., Kim M.-H., Koike M., Kim B.-J., Kop'ev P.S.* // J. Crystal Growth. 2007. V. 301. P. 465. <https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.09.008>
15. *Adelmann C., Langer R., Feuillet G., Daudin A.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. № 22. P. 3518. <https://www.doi.org/10.1063/1.125374>
16. *Shugabaev T., Gridchin V.O., Komarov S.D., Kirilenko D.A., Kryzhanovskaya N.V., Kotlyar K.P., Reznik R.R., Girshova Y.I., Nikolaev V.V., Kaliteevski M.A., Cirlin G.E.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 6. P. 1069. <https://www.doi.org/10.3390/nano13061069>
17. *Gridchin V.O., Reznik R.R., Koltyar K.P., Dragunova A.S., Kryzhanovskaya N.V., Serov A. Yu., Kukushkin S.A., Cirlin G.E.* // Tech. Phys. Lett. 2021. V. 47. № 21. P. 32. <https://www.doi.org/10.21883/TPL.2022.14.52105.18894>
18. *oshnikov I.P., Koltyar K.P., Reznik R.R., Gridchin V.O., Lendyashova V.V., Vershinin A.V., Lysak V.V., Kirilenko D.A., Bert N.A., Cirlin G.E.* // Semiconductors. 2021. V. 55. № 10. P. 795. <https://www.doi.org/10.1134/S1063782621090207>
19. *Orsal G., Gmili E.L., Fressengeas N., Streque J., Djerboub R., Moudakir T., Sundaram S., Ougazzaden A., Salvestrini J.P.* // Opt. Mater. Exp. 2014. Vol. 4. № 5. P. 1030. <https://www.doi.org/10.1364/OME.4.001030>
20. *Tourbot G., Bougerol C., Grenier A., Den Hertog M., Sam-Giao D., Cooper D., Gilet P., Gayral B., Daudin B.* // Nanotechnology. 2011. V. 22. № 7. P. 075601. <https://www.doi.org/10.1088/0957-4484/22/7/075601>

On the Growth of InGaN Nanowires by Molecular-Beam Epitaxy: Influence of the III/V Flux Ratio on the Structural and Optical Properties

V. O. Gridchin^{1, 2, 3, 4, *}, S. D. Komarov⁵, I. P. Soshnikov^{1, 3, 4}, I. V. Shtrom^{1, 2, 3}, R. R. Reznik¹,
N. V. Kryzhanovskaya⁵, G. E. Cirlin^{1, 2, 3, 4}

¹*Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199034 Russia*

²*Alferov University, Saint-Petersburg, 194021 Russia*

³*IAI RAS, Saint-Petersburg, 190103 Russia*

⁴*Ioffe Institute, Saint-Petersburg, 194021 Russia*

⁵*HSE University, Saint-Petersburg, 190008 Russia*

**e-mail: gridchinfo@gmail.com*

In this work, we studied the influence of the III/V flux ratio on the structural and optical properties of InGaN nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. It was found that the formation of InGaN nanowires with a core-shell structure occurs if the III/V flux ratio is about 0.9–1.2 taking into account the In incorporation coefficient. At the same time, an increase in the III/V flux ratio from the intermediate growth regime to metal-rich one leads to a decrease in the In content in nanowires from ~45% to ~35%. These nanowires exhibit photoluminescence at room temperature with a maximum in the range of 600–650 nm. A further increase in the III/V flux ratio to ~1.3, or its decrease to ~0.4 leads to the formation of coalesced nanocolumnar layers with a low In content. The results obtained may be of interest for studying the growth processes of InGaN nanowires and creating RGB light-emitting devices on them.

Keywords: InGaN, nanowires, molecular beam epitaxy, photoluminescence, silicon, In incorporation coefficient.