

06.5;08.1

## Влияние постростовой обработки плазмой азота на структурные и оптические свойства InGaN

© В.О. Гридчин<sup>1-3</sup>, И.П. Сошников<sup>2-4</sup>, Р.Р. Резник<sup>1</sup>, С.Д. Комаров<sup>5</sup>, Е.В. Пирогов<sup>2</sup>, В.В. Лендяшова<sup>1,2,4</sup>, К.П. Котляр<sup>1-3</sup>, Н.В. Крыжановская<sup>5</sup>, Г.Э. Цырлин<sup>1-4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup> Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gridchinvo@gmail.com

Поступило в Редакцию 6 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 26 декабря 2022 г.

Принято к публикации 27 декабря 2022 г.

Исследуется влияние условий остывания после эпитаксиального роста на структурные и оптические свойства наноструктур InGaN, синтезируемых методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. Показано, что остывание образца с выключенным источником плазмы азота способствует подавлению фазового распада по элементному составу в наноструктурах InGaN. При этом наблюдается повышение интегральной интенсивности фотолюминесценции от образцов в 2 раза.

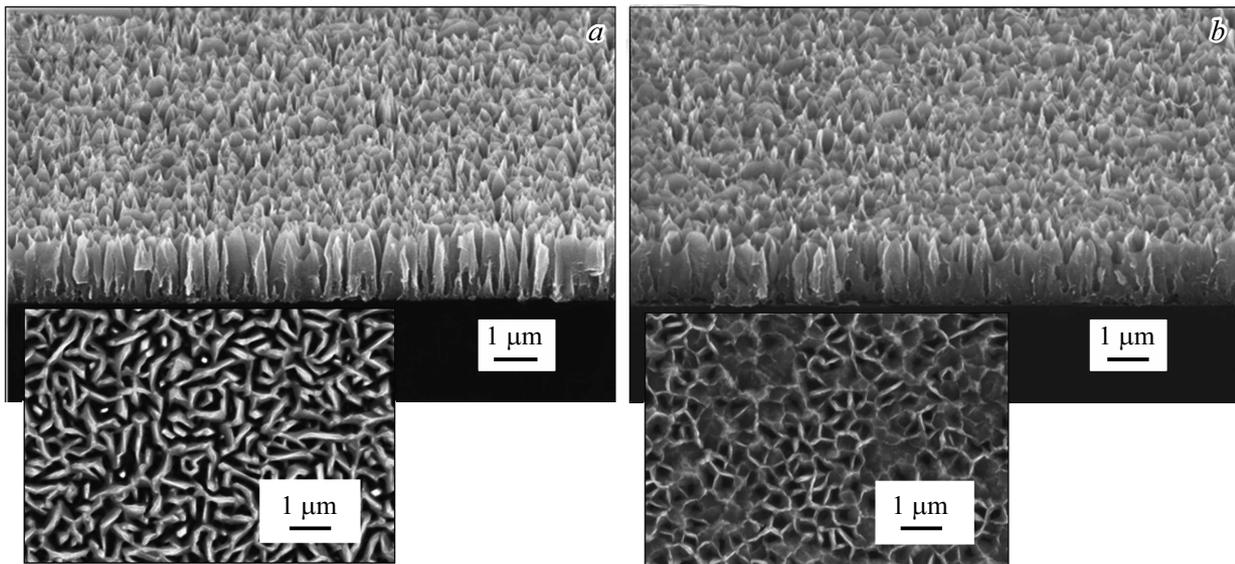
**Ключевые слова:** InGaN, кремний, наноструктуры, фотолюминесценция, структурные свойства, оптические свойства, молекулярно-пучковая эпитаксия, плазма азота.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.05.54668.19452

Твердые растворы на основе InGaN являются прямо-зонными полупроводниковыми материалами с шириной запрещенной зоны, варьируемой от 0.7 (InN) до 3.43 eV (GaN). В связи с этим они представляют интерес для создания устройств возобновляемых источников энергии, в частности устройств генерации водорода на основе фотоэлектрохимического разложения воды под действием солнечного излучения [1,2]. Известно, что до 80% спектра солнечного излучения лежит в видимом и ИК-диапазонах, поэтому особый интерес представляют твердые растворы InGaN с содержанием In более 25%. Однако увеличение содержания In в InGaN приводит к снижению кристаллического качества и явлению фазового распада по элементному составу, что является основной проблемой, ограничивающей его применение [3,4]. В свою очередь метод молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ-ПА) обладает высоким потенциалом для выращивания высококачественных эпитаксиальных наноструктур InGaN. Среда сверхвысокого вакуума исключает меры предосторожности, связанные с паразитными газофазными реакциями. Относительно низкие рабочие давления, а также используемые высокочистые материалы — азот высокой чистоты и материалы III группы (7N) — позволяют уменьшить загрязнение эпитаксиальных слоев. Процессы МПЭ-ПА-роста далеки от термодинамического равновесия, что потенциально может способствовать росту InGaN во всем диапазоне химических составов с высоким кристаллическим качеством [5,6]. Однако, как следует из анализа литерату-

ры [7–13], большинство работ посвящено исследованию влияния потоков элементов III и V групп и ростовой температуры на формирование наноструктур InGaN. В настоящей работе исследуется влияние постростовой обработки в плазме азота на структурные и оптические свойства InGaN.

Наноструктуры InGaN выращивались на чистых подложках Si(111) электронной проводимости с химически полированной рабочей поверхностью. Ростовые эксперименты проводились на установке Riber Compact 12, оборудованной плазменным источником азота Addon RF-N 600 и молекулярными источниками Ga, In, Al, Mg и Si. Перед началом роста проводилась термическая очистка подложки в ростовой камере при температуре 950°C в течение 20 min для удаления остаточного оксида кремния. После этого температуру подложки снижали до 570°C и поджигали плазму азота. Мощность источника плазмы азота была равна 450 W. Поток азота составлял 0.4 sccm, что обеспечивало давление в ростовой камере  $7.4 \cdot 10^{-6}$  Torr. Время роста образцов 20 h. Потоки Ga и In в эквивалентных давлению единицах, измеренные непосредственно у ростовой поверхности с помощью датчика Байярда–Альперта, были равны  $0.5 \cdot 10^{-7}$  и  $1.5 \cdot 10^{-7}$  Torr соответственно. Были выращены серии образцов с вариацией процесса остывания до комнатной температуры после окончания эпитаксиального роста. В первом случае остывание проходило при включенном источнике плазмы азота и закрытых заслонках In и Ga (серия A), во втором случае — при выключенном

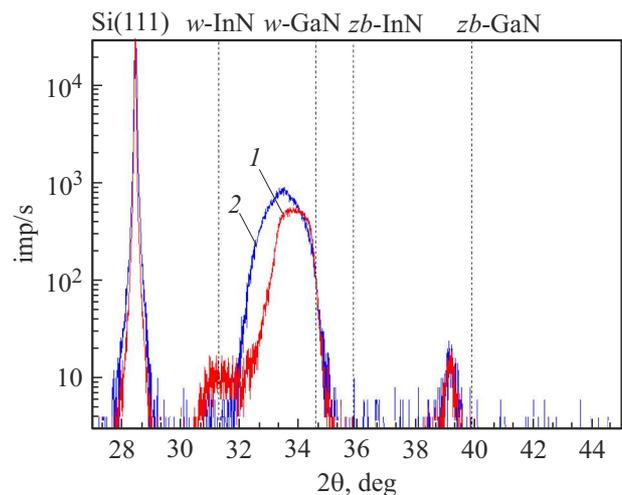


**Рис. 1.** РЭМ-изображение наноструктур InGaN. *a* — образцы серии А, которые остывали при включенном источнике плазмы азота; *b* — образцы серии В, которые остывали при выключенном источнике плазмы азота. На вставках — вид сверху РЭМ-изображений для обеих серий.

источнике и закрытых заслонках металлов (серия В). Скорость остывания образцов составляла  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Предварительный контроль состояния поверхности образца в режиме реального времени *in situ* осуществлялся методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). По окончании роста для всех образцов InGaN на картинах ДБЭО наблюдались точечные рефлексы, соответствующие вюрцитной кристаллической структуре [14]. Морфологические свойства образцов исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss AG-Supra 25. Кристаллическая структура образцов исследовалась с помощью рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-8 с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) образцов измерялись при комнатной температуре с использованием гелий-кадмиевого лазера с длиной волны излучения 325 nm при мощности 15.5 mW и диаметре лазерного пятна 100  $\mu\text{m}$ . Сигнал ФЛ регистрировался с помощью монохроматора MS5204i, одноканального Si-детектора в видимом диапазоне и InGaAs-детектора в ИК-диапазоне с синхронным детектированием (SRS 510, „Stanford Research Systems“).

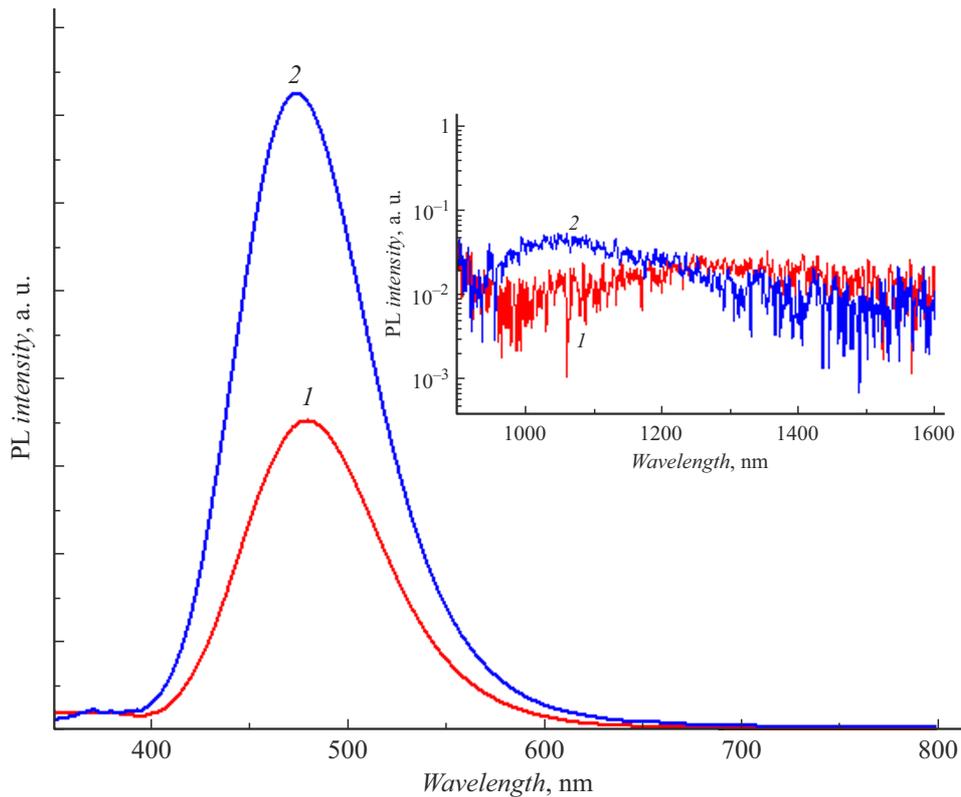
На рис. 1 представлены типичные РЭМ-изображения выращенных наноструктур InGaN. Наноструктуры имеют вид столбиков высотой около 1.8  $\mu\text{m}$  и размером 0.2–0.3  $\mu\text{m}$  в латеральном направлении. В верхней части столбиков наблюдается заострение. Кроме того, происходит сращивание отдельных столбиков между собой. В литературе [2,10,11] структуры подобного типа обозначаются как „nanowall networks“. В случае образцов серии А срастание происходит преимущественно в виде отдельных полос длиной 1–3  $\mu\text{m}$ . Отметим, что сращивание (перекрытие) между столбиками происходит, как



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов серий А и В. Линия 1 соответствует результатам измерений для образцов серии А, линия 2 — для образцов серии В.

правило, в области выше 0.5  $\mu\text{m}$ , а ниже этой области сохраняются поры. В то же время морфология на образцах серии В имеет вид сетчатой структуры с перекрытиями между столбиками преимущественно вдоль проекций направлений  $\langle 112 \rangle$ . Кроме того, наблюдается образование пленочно-пластинчатого латерального перекрытия областей с длиной до 5  $\mu\text{m}$  и толщиной менее 50 nm.

На рис. 2 приведены дифракционные кривые  $\theta-2\theta$  для выращенных структур. На измеренных кривых наблюдаются пики вблизи 27, 31.3, 32–35 и 39°. Пик в области 27° соответствует рефлексу 002 кремния — материала подложки. Пик в области 31.3° и широкий



**Рис. 3.** Спектры ФЛ образцов серий А и В, полученные при комнатной температуре. Линия 1 соответствует результатам измерений для образцов серии А, линия 2 — для образцов серии В. На вставке показаны спектры ФЛ образцов в диапазоне от 900 до 1600 нм.

пик при  $32\text{--}35^\circ$  являются результатом отражений 0002 InN и твердых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  соответственно. Слабый пик в области  $39^\circ$  может быть идентифицирован как рефлекс 002 кубической фазы InGaN, которая образуется как множественные дефекты упаковки [15,16]. Сопоставление ширины пиков InGaN и размеров кристаллитов по данным РЭМ свидетельствует о дисперсии химического состава.

Положение пика в области  $32\text{--}35^\circ$  для серии А соответствует составу  $x \sim 0.25 \pm 0.20$  ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ). Присутствие пика в области  $31.3^\circ$  показывает наличие кристаллической фазы InN. Таким образом, в образцах серии А (при остывании под потоком химически активного азота) наблюдается фазовый распад/сегрегация по элементному составу.

Пик при  $31.3^\circ$  на кривой для серии В отсутствует, а пик в области  $32\text{--}35^\circ$  смещен в сторону большего содержания индия ( $x \sim 0.35 \pm 0.20$ ). Такой тип дифракции может свидетельствовать об отсутствии фазового распада по элементному составу в наноструктурах InGaN.

На рис. 3 представлены спектры ФЛ от выращенных образцов. На вставке показаны спектры в ИК-диапазоне. Максимумы ФЛ находятся вблизи 470 нм, что соответствует содержанию In в InGaN  $x \sim 25\%$  согласно эмпирическому правилу Вегарда с параметром изгиба  $b = 1.43$  eV. Для ширины запрещенных зон InN и GaN использовались значения 0.7 и 3.43 eV соответствен-

но [17,18]. Интегральная интенсивность ФЛ образцов серии А в 2 раза ниже, чем для образцов серии В, что, по-видимому, связано с вюрцитной фазой InN и дефектами на поверхности InGaN, образующимися под воздействием плазмы азота. ФЛ от чистого InN в диапазоне от 900 до 1600 нм при комнатной температуре не обнаружено. Широкая область ФЛ на уровне шума, по-видимому, связана с дефектами различной природы в InGaN.

Таким образом, исследовано влияние плазмы азота на структурные и оптические свойства InGaN в процессе остывания в ростовой камере до комнатной температуры. Показано, что остывание наноструктур InGaN под воздействием плазмы азота может приводить к образованию кристаллической фазы InN и снижению интегральной интенсивности фотолюминесценции от InGaN в 2 раза. В свою очередь остывание образца с выключенным источником плазмы азота и закрытыми источниками Ga и In способствует подавлению фазового распада по элементному составу и повышению эффективности фотолюминесценции в наноструктурах InGaN.

### Финансирование работы

Эксперименты по росту наноструктур InGaN проведены при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00349). Исследования структурных свойств

выращенных образцов выполнены при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета в рамках исследовательского гранта № 94031047. Исследование ФЛ осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S. Chu, W. Li, Y. Yan, T. Hamann, I. Shih, D. Wang, Z. Mi, *Nano Futures*, **1** (2), 022001 (2017). DOI: 10.1088/2399-1984/aa88a1
- [2] N.H. Alvi, P.E.D. Soto Rodriguez, P. Kumar, V.J. Gómez, P. Aseev, A.H. Alvi, M.A. Alvi, M. Willander, R. Nötzel, *Appl. Phys. Lett.*, **104** (22), 223104 (2014). DOI: 10.1063/1.4909515
- [3] I. Ho, G. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (18), 2701 (1996). DOI: 10.1063/1.117683
- [4] M.A. Der Maur, A. Pecchia, G. Penazzi, R. Walter, D.C. Aldo, *Phys. Rev. Lett.*, **116** (2), 027401 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.027401
- [5] K.F. Jorgensen, B. Bonef, J.S. Speck, *J. Cryst. Growth*, **546**, 125738 (2020). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125738
- [6] H. Turski, M. Siekacz, Z.R. Wasilewski, M. Sawicka, S. Porowski, C. Skierbiszewski, *J. Cryst. Growth*, **367**, 115 (2013). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.026
- [7] 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
- [8] T. Tabata, J. Paek, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano, *Phys. Status Solidi C*, **9** (3-4), 646 (2012). DOI: 10.1002/pssc.201100446
- [9] 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.E. Cirlin, *Nanotechnology*, **32** (33), 335604 (2021). DOI: 10.1088/1361-6528/ac0027
- [10] P.E.D. Soto Rodriguez, P. Kumar, V.J. Gómez, N.H. Alvi, J.M. Manuel, F.M. Morales, J.J. Jiménez, R. García, E. Calleja, R. Nötzel, *Appl. Phys. Lett.*, **102** (17), 173105 (2013). DOI: 10.1063/1.4803017
- [11] P. Kumar, P.E.D. Rodriguez, V.J. Gómez, N.H. Alvi, E. Calleja, R. Nötzel, *Appl. Phys. Express*, **6** (3), 035501 (2013). DOI: 10.7567/APEX.6.035501
- [12] S.Valdueza-Felip, E. Bellet-Amalric, A. Núñez-Cascajero, Y. Wang, M.-P. Chauvat, P. Ruterana, S. Pouget, K. Lorenz, E. Alves, E. Monroy, *J. Appl. Phys.*, **116** (23), 233504 (2014). DOI: 10.1063/1.4903944
- [13] Р.Р. Резник, В.О. Гридчин, К.П. Котляр, Н.В. Крыжановская, С.В. Морозов, Г.Э. Цырлин, *ФТП*, **54** (9), 884 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.09.49826.18 [R.R. Reznik, V.O. Gridchin, K.P. Kotlyar, N.V. Kryzhanovskaya, S.V. Morozov, G.E. Cirlin, *Semiconductors*, **54** (9), 1075 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620090237].
- [14] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, А.А. Тонких, В.Н. Неведомский, Ю.Б. Самсоненко, В.М. Устинов, *ФТТ*, **49** (8), 1373 (2007). [I.P. Soshnikov, G.E. Cirlin, A.A. Tonkikh, V.N. Nevedomskii, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov, *Phys. Solid State*, **49** (8), 1440 (2007). DOI: 10.1134/S1063783407080069].
- [15] C.-C. Chen, C.-C. Yeh, C.-H. Chen, M.-Y. Yu, H.-L. Liu, J.-J. Wu, K.-H. Chen, L.-C. Chen, J.-Y. Peng, Y.-F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (12), 2791 (2001). DOI: 10.1021/ja0040518
- [16] X.M. Cai, Y.H. Leung, K.Y. Cheung, K.H. Tam, A.B. Djurišić, M.H. Xie, H.Y. Chen, S. Gwo, *Nanotechnology*, **17** (9), 2330 (2006). DOI: 10.1088/0957-4484/17/9/042
- [17] G. Orsal, Y.E. 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
- [18] В.Ю. Давыдов, А.А. Клочихин, *ФТП*, **38** (8), 897 (2004). [V.Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, *Semiconductors*, **38** (8), 861 (2004). DOI: 10.1134/1.1787109].