

03,13,18

Формирование нанокристаллов GaN на поверхности графеноподобных g -AlN и g -Si₃N₃

© Д.С. Милахин¹, Т.В. Малин¹, В.Г. Мансуров¹, Ю.Г. Галицын¹, А.С. Кожухов¹, И.А. Александров¹, Н.В. Ржеуцкий³, Е.В. Лебедок³, Е.А. Разумец³, К.С. Журавлев^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³ Государственное научно-производственное объединение „Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника“, Минск, Беларусь

E-mail: dmlakhin@isp.nsc.ru

В данной работе изучен процесс формирования нанокристаллов GaN на графеноподобной модификации AlN (g -AlN) и графеноподобном нитриде кремния (g -Si₃N₃) методом молекулярно-лучевой эпитаксии из аммиака. Обнаружено, что рост GaN на поверхности g -Si₃N₃ приводит к формированию разориентированных нанокристаллов. При росте GaN на поверхности g -AlN наблюдался эпитаксиальный рост одинаково ориентированных квантовых точек GaN графитоподобной модификации. Рассчитаны параметры решетки и энергетическая структура двух графитоподобных модификаций GaN с чередованием слоев AB (структура графита) и AA⁺ (структура гексагонального нитрида бора).

Ключевые слова: нанокристаллы GaN, графеноподобные слои, g -AlN, g -Si₃N₃, молекулярно-лучевой эпитаксии из аммиака.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48546.48ks

1. Введение

После успеха в синтезировании графена, графеноподобные материалы, такие как силицен, германен, ZnO, MoS₂, h -BN, GaN, AlN, SiN привлекли значительный интерес со стороны как фундаментальной науки, так и прикладных исследований благодаря их уникальным физическим свойствам и возможности формирования сверхтонких слоев, имеющих sp^2 -гибридизованные электронные состояния. Одним из методов получения графеноподобных слоев является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), позволяющая контролируемо (монослойно) синтезировать сплошные двумерные пленки большой площади [1]. Эпитаксиальный рост g -AlN/ g -GaN слоев и формирование квантовых точек (КТ) разного размера и плотности на графеноподобных слоях A³-нитридов открывает возможности для создания различных светоизлучающих приборов, требующих малого излучательного времени жизни, таких как лазеры, источники одиночных и запутанных фотонов.

Теоретически предсказано, что на начальной стадии эпитаксии A₃-нитридов при определенных условиях формируются графеноподобные слои, которые после достижения критической толщины перестраиваются в объемную кристаллическую структуру вюрцита с sp^3 -гибридизованными орбиталями, характеризующуюся сильной спонтанной и пьезоэлектрической поляризацией. Данное перестроение сопровождается изменением постоянной решетки кристалла. Полученные графеноподобные слои A₃-нитридов представляют собой непоярный материал, имеющий ненулевую ширину запре-

щенной зоны [2]. Теоретически предсказано существование стабильной структуры g -AlN вплоть до толщин 24 монослоя с переходом в вюрцитную структуру w -AlN при больших толщинах [3]. В работе [1] было экспериментально установлено, что максимальная толщина слоя g -AlN составляет ~ 5–6 монослоев, после чего происходит переход от графеноподобной структуры в вюрцитную.

На данный момент не существует экспериментальных доказательств образования g -GaN. В данной статье представлены результаты исследования процессов формирования слоев g -GaN на графеноподобных слоях g -Si₃N₃ и g -AlN методом МЛЭ.

2. Методика эксперимента

Исследуемые нанокристаллы GaN формировались на установке фирмы Riber CBE-32P, модифицированной под аммиачную МЛЭ. В качестве источников галлия и алюминия использовались эффузионные ячейки Кнудсена. В качестве источника активного азота использовался аммиак особой чистоты 99.999999%. В экспериментах использовались подложки Si(111) диаметром 2" предварительно подготовленные по модифицированному методу Shiraki [4]. Нагрев подложек осуществлялся радиационно посредством поглощения излучения нагревателя. Контроль температуры производился с помощью спектрометра Ocean-Optics USB4000 (метод контроля температуры подробно изложен в [5]). Для удаления остаточных загрязнений образцы предварительно отжи-

гались в предростовой камере не менее 4 ч при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$, затем поверхность кремния очищалась прогревом при 1250°C в течение нескольких минут при давлении не выше $(1-2) \cdot 10^{-9}$ Torr. Прогрев подложки в вакууме позволял воспроизводимо получать атомарно чистую поверхность Si с реконструкцией (7×7) .

Наблюдение за реконструкцией поверхности, переходами от двумерного роста к трехмерному, измерение межатомных расстояний проводилось методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) *in situ*. Дифракционные картины (ДК) регистрировались системой аналитического анализа kSA 400, оснащенной ПЗС-камерой высокого разрешения с высокочувствительной оптикой, специально разработанной для метода ДБЭО. Морфология поверхности, размеры островков исследовались в ЦКП „Наноструктуры“ с помощью атомно-силовой микроскопии на установке Bruker MultiMode 8. Расчеты параметров решетки и энергетической структуры объемного GaN с кристаллической структурой вюрцита и для двух графитоподобных модификаций с чередованием слоев АВ (графит) и AA' (гексагональный нитрид бора) проводились методами теории функционала плотности с использованием программного пакета Quantum Espresso [6] и оптимизированных сохраняющих норму псевдопотенциалов Вандербита ONCVSPSPv0.4 [7]. Фотoluminesценция (ФЛ) полученных нанокристаллов измерялась в диапазоне температур 10–300 К с помощью гелиевого криостата замкнутого цикла с использованием непрерывного He–Cd лазера ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$, $I_{\text{exc}} = 1 \text{ W/cm}^2$) в качестве источника возбуждения. Регистрация спектров ФЛ осуществлялась с использованием спектрометра SDH-IV (Solar LS) с детектором на основе матрицы ПЗС. Во время измерений ФЛ излучение лазерного источника возбуждения фокусировалось в пятно диаметром 0.1 mm на поверхности образца.

3. Экспериментальные результаты

Эксперименты по росту *g*-GaN проводились на графитоподобных слоях *g*-AlN и *g*-Si₃N₃. Данные слои характеризуются наличием *sp*²-гибридизованных состояний с тремя спаренными ковалентными σ -связями, расположенными в одной плоскости с ближайшими соседями, обеспечивая сильное латеральное взаимодействие соседних атомов и одной неспаренной π -связью, расположенной перпендикулярно к плоскости. Механизмы и технология синтеза слоев *g*-Si₃N₃ (рис. 1, *c*) и *g*-AlN (рис. 1, *d*) на подложках Si(111) подробно изложены в работе [1].

Поскольку эксперименты по эпитаксиальному росту GaN проводились на двух слоях *g*-Si₃N₃ и *g*-AlN, данная работа была разделена на две стадии. На первой стадии исследовался процесс формирования GaN на *g*-Si₃N₃. GaN формировался двумя разными способами. Первый способ представлял собой традиционный бикомпонент-

ный рост GaN с одновременной подачей аммиака (NH₃) и Ga на поверхность. Второй способ заключался в нанесении на подложку тонкого металлического слоя Ga толщиной в 1–2 монослоя с последующим экспонированием металлического Ga в потоке NH₃. Серии экспериментов проводились в диапазоне температур подложки 550–850°C. На второй стадии изучался рост GaN на поверхности *g*-AlN в потоке аммиака 275 sccm и диапазоне температур 750–850°C. Данные условия характерны для двумерного роста вюрцитных слоев *w*-GaN на *w*-AlN методом аммиачной МЛЭ.

При бикомпонентном росте GaN на *g*-Si₃N₃ в диапазоне температур 600–850°C с использованием потока аммиака 275 sccm, ДК демонстрируют признаки поликристаллической структуры в виде формирующихся концентрических колец (рис. 1, *i, l*), что свидетельствует об образовании поликристаллического GaN. Для сравнения рост GaN в аналогичных ростовых условиях на *w*-AlN приводил к формированию *w*-GaN, характеризовавшегося ДК с рефлексами от ориентированных нанокристаллов в температурном диапазоне подложки 600–750°C (рис. 1, *h*) и ДК с рефлексами от двумерного слоя в диапазоне 750–850°C (рис. 1, *k*). При достижении толщины слоя GaN 2 nm в температурном диапазоне 550–600°C наблюдалось гашение дифракционной картины, что свидетельствует о покрытии поверхности подложки металлическими каплями Ga. Аналогичный эффект наблюдается при росте GaN на *w*-AlN. (рис. 1, *e, f*). Данный результат указывает на практическое отсутствие химической реакции между металлическим галлием и аммиаком при столь низких температурах. При втором способе формирования тонких слоев GaN (1–2 монослоя) в диапазоне температур 550–600°C путем поочередной подачи компонентов на подложку на ДК наблюдалось лишь снижение контраста, а новые рефлекссы не появлялись (рис. 1, *g*). Однако, увеличение наносимого металлического Ga в несколько раз с последующим прогревом в потоке аммиака до температуры 850°C приводило, как и при первом способе формирования GaN на поверхности *g*-Si₃N₃, к появлению на ДК рефлекссов от слабо ориентированных друг относительно друга нанокристаллов GaN (рис. 1, *j, m*). Таким образом, при обоих способах синтеза GaN на *g*-Si₃N₃ в температурном диапазоне 600–850°C образуются слабо ориентированные нанокристаллы GaN вместо ожидаемого сплошного слоя *g*-GaN. Предполагается, что формирование поликристаллов связано с инертностью *sp*²-гибридизованной поверхности *g*-Si₃N₃. Конденсация поступающих на поверхность компонентов (Ga и NH₃) при отсутствии оборванных σ -связей, задающих ориентацию формируемого кристалла, приводит к образованию произвольно ориентированных нанокристаллов GaN.

На второй стадии экспериментов при эпитаксиальном росте GaN на *g*-AlN были использованы стандартные ростовые условия для двумерного роста *w*-GaN на *w*-AlN: аммиак 275 sccm, температура подложки 750–850°C.

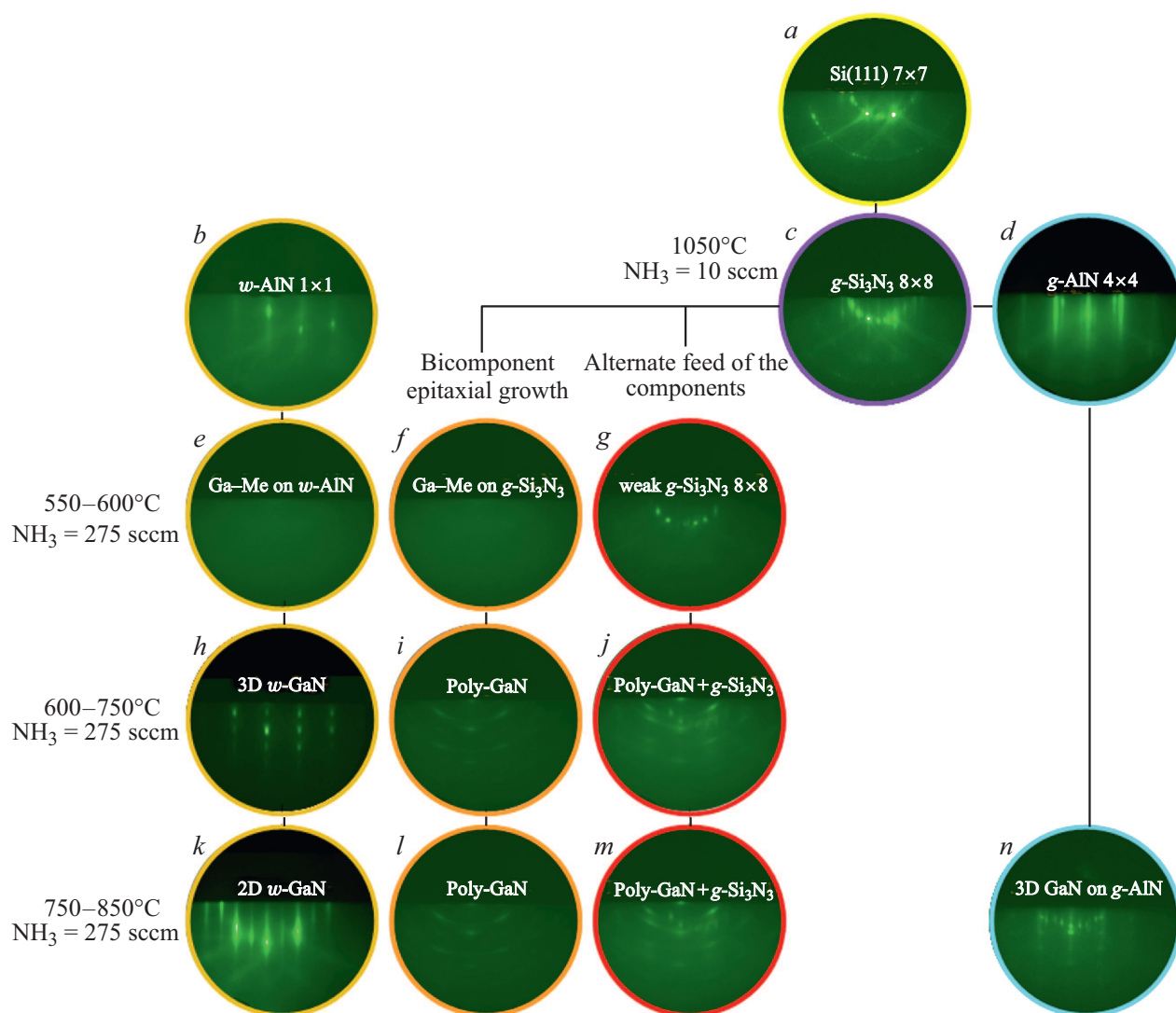


Рис. 1. Сравнительная схема эволюции дифракционных картин в процессе синтеза GaN на поверхностях q -Si₃N₃, q -AlN и w -AlN.

Наблюдался эпитаксиальный рост одинаково ориентированных 3D-островков GaN (рис. 1, *n*). Важно отметить, что характерной особенностью, наблюдаемой ДК, являлось наличие рефлексов реконструкций (8×8) от $g\text{-Si}_3\text{N}_3$ и (4×4) от $g\text{-AlN}$, что указывает на неполное покрытие подложки вновь синтезируемым GaN. Измеренное значение параметра решетки трехмерных островков GaN на поверхности $g\text{-AlN}$ составило 3.21 Å. Для нормировки использовался параметр решетки объемного кремния 3.85 Å. Полученное значение близко к параметру решетки графитоподобной модификации объемного GaN и отличается менее, чем на 1% от расчетных значений, полученных с использованием теории функционала плотности (табл. 1).

После анализа дифракционных изображений *in situ* методом ДБЭО, образцы исследовались *ex situ* методом АСМ. На рис. 2 представлены АСМ-изображения участков поверхности $g\text{-Si}_3\text{N}_3$ и $g\text{-AlN}$ размером $5 \times 5 \mu\text{m}$ и $15 \times 15 \mu\text{m}$ с исследуемыми нанокристаллами GaN. Вы-

сота нанокристаллов GaN на $g\text{-Si}_3\text{N}_3$ составила ~ 40 nm, на $g\text{-AlN}$ ~ 60 nm.

Из анализа АСМ-изображений с GaN на g -AlN видно, что нанокристаллы низкой плотности сконцентрированы преимущественно на краях ступеней. Адастом галлия, пришедший к краю ступени с верхней стороны, сталкивается с дополнительным барьером, известным как барьер Эрлиха—Швобеля E_{ES} , который может быть больше диффузионного барьера на террасе E_{diff} . Те адатомы Ga, которые не смогли преодолеть этот барьер, сконцентрировавшись на краях ступеней, взаимодействуют с аммиаком с последующим формированием нанокристаллов GaN. При формировании GaN на поверхности g -Si₃N₄ образуется два типа объектов: отдельные нанокристаллы GaN высокой плотности распределенные на террасах и конгломераты, образованные в процессе коагуляции нанокристаллов GaN в основаниях ступеней. Образование данных нанобъектов на g -Si₃N₄ может быть объяснено с точки зрения типичных топохимиче-

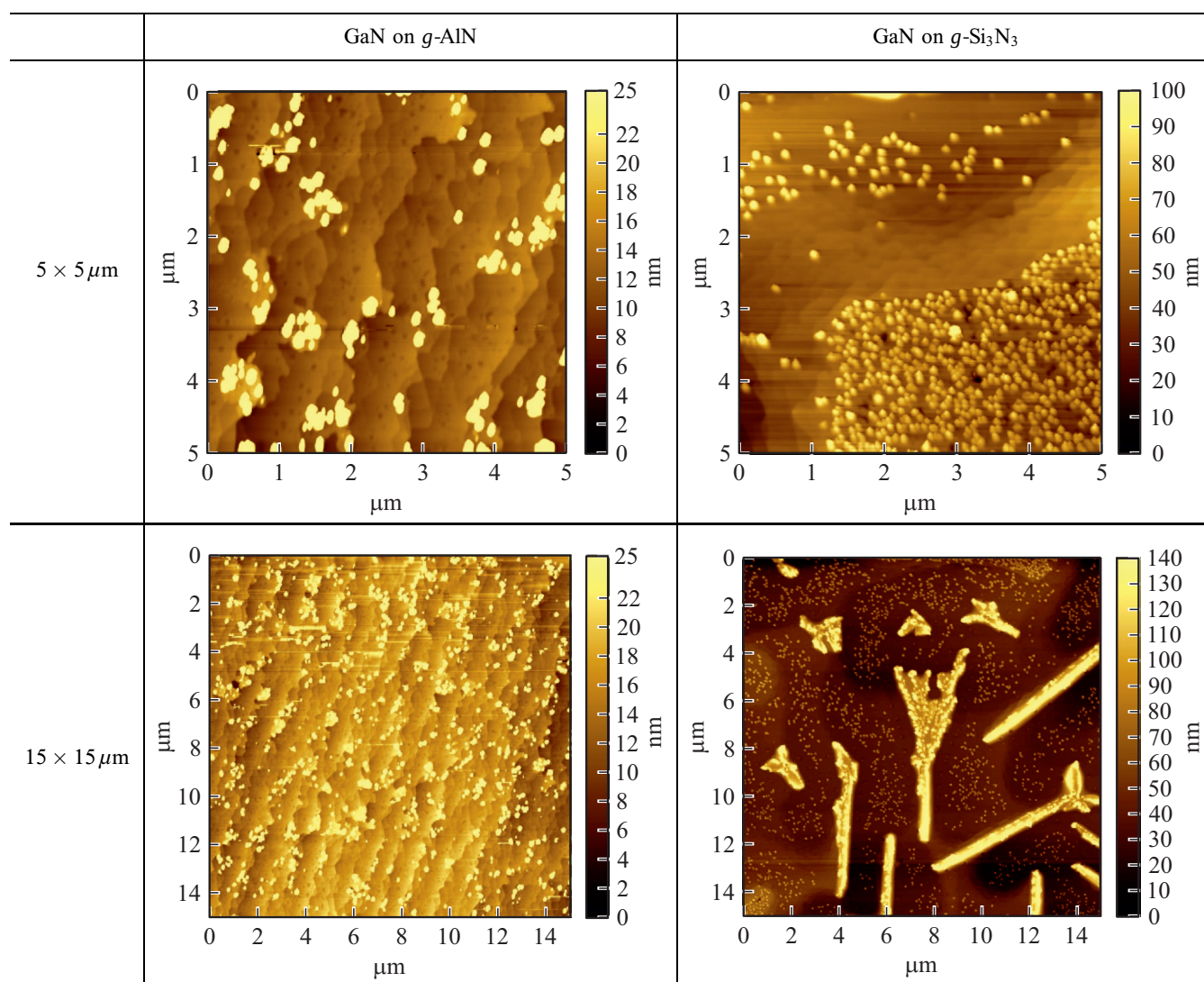


Рис. 2. АСМ-изображения $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ и $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ нанокристаллов GaN на $g\text{-AlN}$ и $g\text{-Si}_3\text{N}_3$.

ских реакций. Реакции данного типа характеризуются образованием зародышей новой фазы на поверхностных дефектах кристаллической решетки (например, в основании ступеней или на террасах) с последующим разрастанием зародышей. Природу происхождения дефектов кристаллической решетки можно объяснить очень высокой растворимостью кремния в галлии [8]. Поверхностная реакция нитрида кремния с жидким галлием приводит к локальному травлению слоя и образованию макроскопических пустот на границе раздела. Подобное поведение наблюдалось при росте GaN на Si методом осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы [9]. Ga концентрируясь в дефектах, нитридуется с последующим формированием нанокристаллов GaN, а с повышением температуры происходит процесс коагуляции нанокристаллов в конгломераты в основаниях ступеней.

Для оценки параметров решетки и энергетической структуры объемного GaN с кристаллической структурой

Таблица 1. Параметры решетки и ширина запрещенной зоны для GaN со структурой вюрцита

Параметр	Метод	a , Å	c , Å	c/a	u	E_g , eV
GaN (структура вюрцита)	PBE	3.219	5.242	1.628	0.377	1.75
	HSE ($\alpha=0.33$)	3.156	5.151	1.632	0.377	3.64
	Эксперимент [13]	3.189	5.185	1.626	0.377	3.51

рой вюрцита и сравнения с двумя графитоподобными модификациям с чередованием слоев AB (графит) и AA' (гексагональный нитрид бора) были проведены расчеты методами теории функционала плотности. Интегрирование по зоне Бриллюэна осуществлялось с помощью разбиения согласно схеме Монкхорста–Пака [10]. Проведена проверка сходимости при варьировании энергии отсечки E_{cutoff} при разложении на плоские волны,

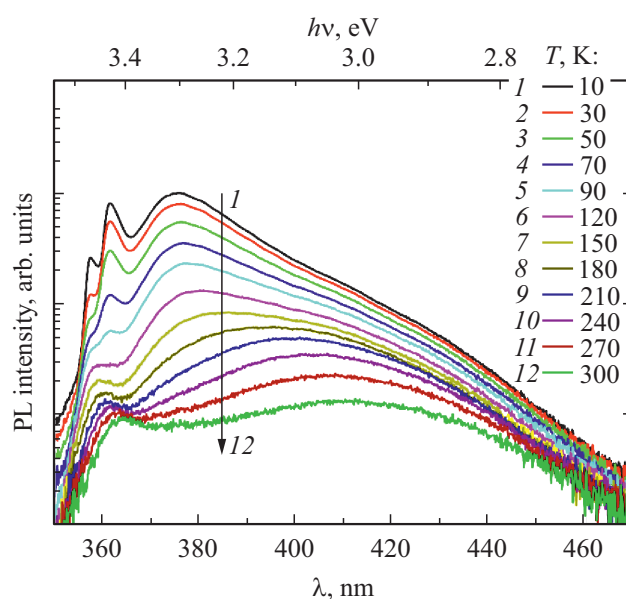
Таблица 2. Параметры решетки и ширина запрещенной зоны для GaN и AlN со структурой гексагонального нитрида бора и графита

Параметр	Метод	a , Å	c , Å	c/a	E_g , eV	$H_f - H_f(w\text{-GaN})$, eV
GaN (структура hBN)	PBE	3.322	4.890	1.472	1.18	0.47
	PBE + коррекция Grimme-d2	3.309	4.895	1.479	1.25	
	HSE ($\alpha = 0.33$)	3.286	4.762	1.449	3.07	
	HSE ($\alpha = 0.33$) + коррекция Grimme-d2	3.270	4.713	1.441	3.27	
GaN (структура графита)	PBE	3.235	5.724	1.769	1.12	0.72
	PBE + коррекция Grimme-d2	3.231	5.638	1.745	1.13	

периода сетки при интегрировании по зоне Бриллюэна. Расчеты параметров решетки и энергетической структуры проводились при энергии отсечки $E_{cutoff} = 80 \text{ Ry}$, обеспечивающей сходимость полной энергии в пределах 0.2 meV на атом. Значения параметров решетки для GaN со структурой вюрцита, рассчитанные в приближении обобщенного градиента с использованием функционала PBE [11], отличаются от экспериментальных не более чем на 1% (табл. 1).

Структуры гексагонального нитрида бора и графита менее термодинамически стабильны для GaN с энтальпией формирования относительно вюрцитной структуры 0.47 и 0.72 eV на единицу формулы для GaN со структурой гексагонального нитрида бора и графита соответственно. Для учета взаимодействия Ван-Дер-Ваальса проведен расчет параметров решетки GaN со структурой гексагонального нитрида бора и графита с использованием коррекции Grimme-d2 [12]. Использование приближения обобщенного градиента приводит к недооценке ширины запрещенной зоны. Для более точной оценки ширины запрещенной зоны проведены расчеты с использованием гибридного функционала HSE [13]. Параметр $\alpha = 0.33$ гибридного функционала HSE, отвечающий за долю короткодействующего Хартри–Фоковского обменного функционала, подбирался так, чтобы получить близкое к экспериментальному значение ширины запрещенной зоны GaN (табл. 1). В табл. 2 приведены результаты расчета параметров решетки и ширины запрещенной зоны GaN со структурой гексагонального нитрида бора и графита.

На рис. 3 приведены спектры ФЛ GaN на $g\text{-AlN}/g\text{-Si}_3\text{N}_3/\text{Si}(111)$, измеренные при различных температурах. В низкотемпературных спектрах присутствуют три полосы излучения с максимумами на 357.3 , 361.4 и 375.8 nm . Коротковолновая полоса соответствует рекомбинации свободных экситонов и экситонов, связанных на нейтральных донорах. Величины относительных вкладов этих механизмов в интегральную интенсивность экситонной полосы определить не удастся вследствие ее большой полуширины. Полоса с максимумом на 361.4 nm , быстро затухающая с повышением темпе-

**Рис. 3.** Спектры ФЛ GaN на $g\text{-AlN}/g\text{-Si}_3\text{N}_3/\text{Si}(111)$ при различных температурах.

ратуры, другими авторами чаще всего приписывается рекомбинации экситонов, связанных на структурных дефектах (дефектах упаковки [14] или дислокациях [15]). Длинноволновая широкая полоса ФЛ связана с излучением донорно-акцепторных пар в GaN. Спектральное положение полосы люминесценции свободных экситонов позволяет приблизительно оценить величину деформации постоянной решетки вдоль базисной оси GaN $\varepsilon_{zz} \approx -5 \cdot 10^{-2}\%$, что соответствует небольшим упругим напряжениям растяжения решетки GaN в плоскости слоя [16], обусловленным очевидно, действием подложки Si(111).

4. Заключение

В данной работе исследован процесс формирования нанокристаллов GaN на слоях $g\text{-AlN}$ и $g\text{-Si}_3\text{N}_3$ методом

молекулярно-лучевой эпитаксии из аммиака. Обнаружено, рост GaN на поверхности g -Si₃N₃ в температурном диапазоне 600–850°C приводит к формированию разориентированных нанокристаллов высокой плотности и конгломератов GaN как при бикомпонентном росте, так и в случае поочередной подачи компонентов. При росте GaN на поверхности g -AlN наблюдается эпитаксиальный рост одинаково ориентированных квантовых точек GaN низкой плотности, сосредоточенных вдоль краев ступеней. Рассчитаны параметры решетки и энергетическая структура двух графитоподобных модификаций GaN с чередованием слоев АВ (структура графита) и АА' (структура гексагонального нитрида бора). Методом ДБЭО определено значение параметра решетки трехмерных островков GaN на поверхности g -AlN, которое составило 3.21 Å.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-52-00008-Бел_а и № 17-02-00947-а). Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований в рамках совместного проекта Ф18Р-234.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.G. Mansurov, Yu.G. Galitsyn, T.V. Malin, S.A. Teys, K.S. Zhuravlev, I. Cora, B. Pecz. Van der Waals and Graphene-Like Layers of Silicon Nitride and Aluminum Nitride [Online First], IntechOpen (2018).
- [2] D.C. Camacho-Mojica, F. Lopez-Urias. Chem. Phys. Lett. **652**, 73 (2016).
- [3] C.L. Freeman, F. Claeysens, N.L. Allan, J.H. Harding. Phys. Rev. Lett. **96**, 066102 (2006).
- [4] A. Ishizaka, Y. Shiraki. J. Electrochem. Soc. **133**, 666 (1986).
- [5] Т.В. Малин, В.Г. Мансуров, А.М. Гишинский, Д.Ю. Протасов, А.С. Кожухов, А.П. Василенко, К.С. Журавлев. Автометрия **49**, 13 (2013).
- [6] <http://www.quantum-espresso.org>
- [7] D.R. Hamann. Phys. Rev. B **88**, 085117 (2013).
- [8] M. Sobanska, K. Klosek, Z.R. Zykiewicz, J. Borysiuk, B.S. Witkowski, E. Lusakowska, A. Reszka, R. Jakiela. Cryst. Res. Technol. **47**, 307 (2012).
- [9] A. Krost, A. Dadgar. Mater. Sci. Eng. B **93**, 77 (2002).
- [10] H. Monkhorst, J. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [12] S. Grimme. J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [13] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof. J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).
- [14] M. Albrecht, S. Christiansen, G. Salvati, C. Zanolli-Fregonara, Y.T. Rebane, Y.G. Shreter, M. Mayer, A. Pelzmann, M. Kamp, K.J. Ebeling, M.D. Bremser, R.F. Davis, H.P. Strunk. Mater. Res. Soc. **468**, 293 (1997).
- [15] Y.G. Shreter, Y.T. Rebane, T.J. Davis, J. Barnard, M. Darbyshire, J.W. Steeds, W.G. Perry, M.D. Bremser, R.F. Davis. Mater. Res. Soc. **449**, 683 (1997).
- [16] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, S. Nakamura. J. Appl. Phys. **81**, 417 (1997).

Редактор К.В. Емцев