

На правах рукописи

Майдэбура Ян Евгеньевич

**Механизмы формирования квантовых точек GaN методом аммиачной
молекулярно-лучевой эпитаксии**

Специальность
1.3.11 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: Мансуров Владимир Геннадьевич, кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты: Жмерик Валентин Николаевич, доктор физико-математических наук, главный научный Сотрудник, заведующий лабораторией квантовой фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе»
Лозовой Кирилл Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук»

Защита состоится 27 января 2026 г. в 16:30 на заседании диссертационного совета 24.1.134.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук:

<https://www.isp.nsc.ru/obrazovanie/dissertatsionnyj-sovet/zasedaniya/majdebura-yan-evgenevich>

Автореферат разослан "___" ____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Погосов Артур Григорьевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследований

Вручение в 2023 году Нобелевской премии по химии за открытие и синтез полупроводниковых квантовых точек (КТ) стало признанием значимости данной области исследований. Особенностью КТ является пространственное ограничение движения электронов во всех трёх направлениях, что приводит к дискретному энергетическому спектру с положением уровней, зависящим от их размера. Это обуславливает возможность создания на основе КТ приборов с широко перестраиваемым спектром поглощения света, узкими линиями люминесценции, управляемым электронным транспортом и регулируемыми химическими и физическими свойствами, что связано с большим отношением площади поверхности к объёму. В результате КТ находят широкое применение в различных областях науки и техники, например, в оптоэлектронике (In(Ga)As, CdSe), биомедицине (CdSe, ZnS), фотовольтаике (PbS, CsPbX₃), спинtronике (InAs, CdS).

Среди всего семейства КТ на основе соединений A₂B₆ и A₃B₅ особый интерес представляют наноструктуры на базе GaN. Помимо большой ширины запрещённой зоны (3.39 эВ для структуры вюрцита), это обусловлено уникальными свойствами GaN: высокой энергией связи и силой осциллятора экситона, большой эффективной массой электронов и дырок, а также наличием сильного встроенного электрического поля (с напряжённостью порядка МВ/см). Совокупность указанных характеристик определяет высокий потенциал КТ GaN при создании светодиодов и лазерных диодов, однофотонных излучателей, солнечных элементов, одноэлектронных транзисторов и спиновых затворов. Однако, несмотря на значительные перспективы и успешное формирование КТ на различных подложках, таких как Si (111), c-Al₂O₃, 6H-SiC и 3C-SiC, получение КТ с заданным набором параметров (кристаллическая структура, плотность, размер и его дисперсия) остаётся нерешённой задачей.

Традиционными методами формирования эпитаксиальных квантовых точек (КТ) являются рост по механизму Странского–Крастанова (С–К) и метод капельной эпитаксии (КЭ). В первом случае КТ образуются при эпитаксиальном росте псевдоморфного слоя на несоответствующей подложке при достижении критической толщины плёнки. Во втором случае формирование КТ осуществляется поэтапно и включает нанесение металлических капель с их последующей обработкой во внешнем потоке второго компонента. С использованием указанных подходов и молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на данный момент достигнуто контролируемое формирование КТ InAs, GaAs и Ge. Однако существующие методы не позволяют обеспечить управляемое формирование КТ GaN. Так, при росте по механизму С–К, независимо от условий роста, наблюдается образование КТ с высокой плотностью, как правило около 10^{10} см⁻² [1, 2]. В работе [3] был продемонстрирован контроль плотности КТ, однако это стало возможным лишь при использовании дорогостоящей монокристаллической подложки AlN. В свою очередь, при росте методом КЭ на традиционных поверхностях, таких как Si(001), Si(111), SiO₂ или Al(Ga)N, формирование КТ GaN сопровождается обменом материала между каплями [4, 5], что исключает возможность независимого контроля плотности и размеров КТ.

Одним из возможных решений указанной проблемы является использование так называемого модифицированного механизма С–К, характерного для системы GaN. В данном случае формирование КТ происходит после остановки роста и модификации состава поверхности псевдоморфного слоя GaN, выращенного на подложке AlN. При молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) с плазменной активацией азота модификация поверхности осуществляется посредством осаждения адсорбционного слоя Ga с последующим отключением его потока [6]. В условиях аммиачной МЛЭ модификация заключается в отключении потока аммиака [2]. Таким образом, управление процессом модификации поверхности псевдоморфного слоя GaN открывает возможность контролируемого формирования КТ.

Альтернативным подходом к формированию КТ GaN является использование метода КЭ на ван-дер-Ваальсовой поверхности графеноподобного g-SiN [7], выращенного *in situ* на подложке Si(111). Предполагается, что слабое ван-дер-Ваальсово взаимодействие атомов Ga с поверхностью g-SiN обеспечит возможность формирования капель Ga с контролируемой плотностью и размерами за счёт варьирования потока атомов галлия и температуры подложки. Последующая аморфизация слоя g-SiN в атмосфере аммиака позволит управляемо преобразовывать капли Ga в КТ, одновременно подавляя процессы ухода атомов Ga из капель.

Оба рассмотренных подхода представляются перспективными для контролируемого формирования КТ GaN, однако в настоящее время остаются недостаточно исследованными. В связи с этим цель настоящей работы состояла в установлении природы процессов формирования КТ GaN методом аммиачной МЛЭ в рамках двух подходов: капельной эпитаксии и модифицированного механизма С–К. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Определить кинетику нанесения атомарного Ga на поверхность g-SiN и последующего испарения при различных температурах методом дифракции быстрых электронов;
2. Исследовать кристаллическую структуру, морфологию и упругие напряжения в нанокристаллах GaN, формируемых на поверхности g-SiN;
3. Изучить влияние модуляции потока аммиака на морфологию упруго напряжённого слоя GaN, выращенного на подложке AlN;
4. Определить роль термического разложения слоя GaN при модуляции потока аммиака;
5. Разработать кинетическую модель, описывающую механизмы формирования квантовых точек GaN по модифицированному механизму С–К.

Научная новизна работы.

1. Впервые показано, что при капельной эпитаксии квантовых точек GaN на поверхности слоя g-SiN/Si (111) формируются нанокристаллы GaN с плотностью около $7 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, остающейся неизменной при увеличении количества нанесенного Ga с 0.6 до 10 монослоев;
2. Экспериментально обнаружено формирование трех кристаллических структур GaN при формировании нанокристаллов GaN на поверхности g-SiN/Si (111): цинковая обманка с кристаллографической ориентацией (111), политип 6Н (0001) и вюрцит с неполярной ориентацией (10-10);
3. Показано, что формирование трёх кристаллических структур осуществляется одновременно, причём они сосуществуют в пределах одного нанокристалла;
4. Установлено, что нанокристаллы GaN, сформированные на поверхности g-SiN в процессе капельной эпитаксии, свободны от напряжений;
5. Экспериментально обнаружено, что процесс преобразования упруго напряженного слоя GaN в квантовые точки по модифицированному механизму Странского-Крастанова является обратимым;
6. Разработана кинетическая модель, описывающая эволюцию состояния адсорбционного слоя аммиака на поверхности GaN и изменение поверхностной энергии GaN при изменении потока аммиака;
7. В рамках разработанной кинетической модели показано, что при формировании квантовых точек по модифицированному механизму Странского-Крастанова, с каждым циклом отключения/включения аммиака происходит уменьшение плотности массива формируемых квантовых точек одновременно с увеличением их латерального размера.

Практическая значимость работы.

1. Предложен и изучен способ контролируемого формирования ненапряженных квантовых точек GaN с узкой дисперсией размеров и структурой цинковой обманки на

поверхности g-SiN/Si (111). Отсутствие встроенного электрического поля в таких квантовых точках открывает возможность создания высокоэффективных источников ультрафиолетового излучения на их основе;

2. Предложен способ формирования квантовых точек GaN низкой плотности на поверхности AlN/Al₂O₃ со структурой вюрцита (0001), основанный на управлении потоком аммиака. Формирование массива квантовых точек низкой плотности обеспечивает возможность создания на их основе высокотемпературных источников одиночных фотонов.

3. Предложена кинетическая модель, позволяющая количественно описать изменение состава адсорбционного слоя и поверхностной энергии слоя GaN (0001) при изменении ростовых условий. Модель позволяет оптимизировать процессы эпитаксиального роста гетероструктур А₃-нитридов для технологии транзисторов с высокой подвижностью электронов.

Методология и методы исследования.

Объектом исследования являлись полупроводниковые наноструктуры и тонкие пленки GaN, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии с аммиаком в качестве источника азота на подложках Al₂O₃ и Si (111). Для решения поставленных задач был применен комплекс современных экспериментальных и теоретических подходов. Кинетику осаждения и десорбции атомарного галлия, а также кинетику формирования наноструктур изучали *in situ* методом дифракции быстрых электронов. Кристаллическую структуру и упругие напряжения в полученных образцах исследовали с помощью комплекса методов, включающего дифракцию быстрых электронов, просвечивающую электронную микроскопию и микро-фотолюминесценцию. Морфологию поверхности анализировали методом атомно-силовой микроскопии, а процесс термического разложения тонких слоев в условиях модуляции потока аммиака был изучен с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для интерпретации экспериментальных

данных и описания механизмов формирования наноструктур были использованы теоретические модели, в частности, равновесная модель Щукина и классическая теория нуклеации.

Положения, выносимые на защиту:

1. Процесс капельной эпитаксии на поверхности графеноподобного SiN в температурном диапазоне (575–625) °C обеспечивает формирование ненапряженных нанокристаллов GaN с кристаллической структурой типа цинковой обманки с ориентацией (111) в направлении роста;
2. Плотность нанокристаллов GaN, сформированных методом капельной эпитаксии на поверхности графеноподобного SiN, остается неизменной при увеличении количества нанесенного Ga с 0.6 до 6 монослоев. Неизменность плотности обусловлена низкой энергией активации диффузии (менее 0.2 эВ) адатомов Ga на ван-дер-ваальсовой поверхности и формированием аморфной фазы SiN вне основания капли при взаимодействии с аммиаком.
3. Процесс преобразования упруго напряженного слоя GaN на поверхности AlN (0001) в квантовые точки при температуре (740±5) °C по модифицированному механизму Странского-Крастанова является обратимым и управляемся модуляцией потока аммиака.
4. Движущей силой преобразования упруго напряженного слоя GaN при модуляции потока аммиака является изменение поверхностной энергии слоя GaN, определяемое изменением степени покрытия этого слоя радикалами аммиака.

Достоверность результатов и аprobация работы.

Достоверность результатов, представленных в диссертации, обеспечивается использованием современных экспериментальных методов исследования, воспроизводимостью результатов, хорошим согласием экспериментальных данных с теоретическими расчетами, непротиворечивостью с данными работ других авторов.

Результаты, полученные в рамках данной работы, были апробированы на 18 международных и российских конференциях: Школа молодых ученых «Актуальные проблемы полупроводниковых наносистем» «АППН 2019» (Новосибирск, 2019 г.); XVII Российская студенческая конференция по физике твердого тела «ФТТ-2020» (Томск, 2020 г.); Школа молодых ученых «Актуальные проблемы полупроводниковых наносистем» «АППН 2020» (Новосибирск, 2020 г.); IEEE 22nd International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (Республика Алтай, 2021 г.); Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники (с участием иностранных ученых) «ФОТОНИКА-2021» (Новосибирск, 2021 г.); IX International Scientific Conference «ACTUAL PROBLEMS OF SOLID STATE PHYSICS» (APSSP-2021) (Минск, Республика Беларусь, 2021 г.); XXVI международный симпозиум "Нанофизика и наноэлектроника" (Нижний Новгород, 2022 г.); XXVI Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения (Москва, 2022 г.); 60-я Международная научная студенческая конференция «МНСК-2022» (Новосибирск, 2022 г.); 13-я Международная Научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ электроники «МОКЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ» (Москва, 2022 г.); IEEE 23rd International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM) to the 100th anniversary of the legendary NETI rector Georgy Lyshchinsky (Республика Алтай, 2022 г.); 24-я Всероссийская молодежная конференция по Физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто-и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2022 г.); XXVII Международный симпозиум Нанофизика и Наноэлектроника (Нижний Новгород, 2023 г.); 14-я Международная Научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ электроники «МОКЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ» (Москва, 2023 г.); 61-я Международная научная студенческая конференция (МНСК-2023) (Новосибирск, 2023 г.); X International Scientific Conference «ACTUAL PROBLEMS OF SOLID STATE PHYSICS» (APSSP-2023) (Минск, Республика Беларусь, 2023 г.).

PHYSICS» (APSSP-2023) (Минск, Республика Беларусь, 2023 г.); Школа молодых ученых «Актуальные проблемы полупроводниковых наносистем» «АППН 2023» (Новосибирск, 2023 г.); 26-я Всероссийская молодежная конференция по Физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто-и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2024 г.); XXVIII международный симпозиум "Нанофизика и наноэлектроника" (Нижний Новгород, 2024 г.). Результаты, представленные в диссертации, опубликованы в 8 статьях в рецензируемых научных журналах [A1–A8], индексируемых в базах РИНЦ, Web of Science и Scopus.

Личный вклад автора.

Постановка цели и задач работы, а также обсуждение результатов осуществлялась автором диссертации совместно с научным руководителем. Проведение ростовых экспериментов на установке молекулярно-лучевой эпитаксии осуществлялось при непосредственном участии автора. Анализ и интерпретация полученных данных автором диссертации выполнены лично. Обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с соавторами. Представление результатов исследований на научных мероприятиях осуществлялось автором диссертации.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 132 наименований. Объем работы составляет 107 страниц. Работа содержит 2 таблицы и 37 рисунков.

Содержание работы.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, определены научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту, а также дана общая характеристика структуры диссертации.

Первая глава посвящена рассмотрению фундаментальных основ и механизмов эпитаксиального роста, а также методов формирования эпитаксиальных квантовых точек. Описаны основные свойства соединения GaN и показаны уникальные характеристики квантовых точек на его основе. Приведён обзор современных достижений в области формирования квантовых точек GaN с заданными параметрами — плотностью, размером и дисперсией размеров. В совокупности продемонстрировано, что для их широкого практического применения требуется относительно простой метод контролируемого формирования, который на настоящем этапе исследований отсутствует.

Вторая глава диссертации посвящена описанию экспериментальных методик формирования квантовых точек GaN методом аммиачной молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), а также их комплексного исследования. Подробно изложены основные аспекты проведения экспериментов по эпитаксиальному росту на установках Riber CBE-32 и Riber Compact 21 с использованием аммиака высокой степени очистки и сверхчистых металлов Ga и Al. Особое внимание удалено вопросам контроля и точности измерения температуры подложки в процессе роста. Ключевое место занимает *in situ* метод дифракции быстрых электронов (ДБЭ), применяемый для анализа структуры и кинетики процессов формирования квантовых точек. Приведено описание базовых принципов ДБЭ, включая условие наблюдения дифракции Лауз и построение сферы Эвальда. На этой основе рассмотрены особенности интерпретации дифракционных картин при различной морфологии поверхности формируемых наноструктур. Кроме того, представлены *ex situ* методы исследования морфологии, структуры и оптических свойств квантовых точек GaN: атомно-силовая микроскопия (ACM), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ВРПЭМ) и микро-фотолюминесценция (микро-ФЛ).

Третья глава диссертации посвящена экспериментальному исследованию процессов формирования квантовых точек GaN методом капельной эпитаксии на

поверхности графеноподобного SiN (g-SiN), сформированного на подложке Si(111). Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в статьях [A2, A3].

В начале главы подробно изложены процедуры подготовки поверхности подложки Si(111), формирования слоя g-SiN и проведения эксперимента, состоящего из двух этапов. На первом этапе исследовался процесс образования капель Ga на поверхности g-SiN, на втором – из полученных капель Ga формировались и изучались образцы с нанокристаллами (НК) GaN.

На первом этапе методом ДБЭ была изучена кинетика интенсивности дифракционных рефлексов слоя g-SiN при нанесении и десорбции атомарного Ga с поверхности g-SiN в температурном диапазоне 600–675 °C. Показано, что кинетика затухания рефлекса имеет практически безбарьерный характер ($E_{form}=0.2$ эВ), тогда как восстановлению рефлексов соответствует значительно большая энергия активации ($E_{rev}=2.84$ эВ), совпадающая по величине с энергией испарения Ga непосредственно из капли [8]. Поскольку кинетика определяется лимитирующей стадией с наибольшим энергетическим барьером, можно заключить, что образование капель Ga на поверхности g-SiN протекает в диффузионном режиме с барьером диффузии не более 0.2 эВ.

В рамках второго этапа были изучены особенности морфологии нанокристаллов (НК) GaN, представленные на рисунке 1. Для этого на поверхность g-SiN наносились капли Ga в течение 60, 30 и 6 секунд (эквивалентно 6, 3 и 0.6 монослоям Ga) с последующей обработкой в аммиаке при одинаковых условиях роста. Установлено, что при времени нанесения Ga 60 секунд сформированные НК (рисунок 1а) обладают многомодальным распределением размеров, что обусловлено процессами коалесценции и созревания капель по Оствальду. При уменьшении времени нанесения до 30 секунд распределение становится одномодальным (рисунок 1б), а при 6 секундах (рисунок 1в, г) одномодальное распределение дополнительно сужается ($\sigma = 13\%$). Примечательно, что плотность НК GaN практически не зависит от времени нанесения Ga и составляет 7×10^9

см^{-2} . Такое поведение характерно для случаев, когда капли образуются в диффузионном режиме согласно классической теории нуклеации, и распределение капель по размерам сохраняется при их преобразовании в НК. Первое условие обеспечивается низкой энергией активации диффузии атомов Ga по поверхности g-SiN, тогда как второе – формированием тонкого аморфного слоя SiN под основанием капель. Расчёты в рамках классической теории нуклеации [9] показывают, что варьированием потока Ga при нанесении капель можно снизить их плотность до $3 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$.

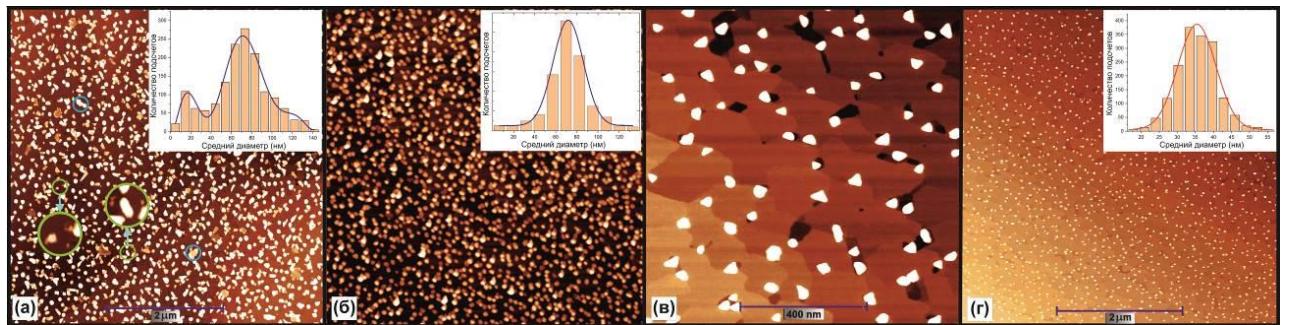


Рисунок 1. ACM-изображения поверхности слоя g-SiN с HK GaN: (а) изображение $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ при времени осаждения 60 с, (б) изображение $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ при времени осаждения 30 с, (в) изображения $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ и (г) $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ при времени осаждения 6 с, соответственно. На вставках показаны распределения НК по размерам.

В спектрах микро-ФЛ НК, представленных на рисунках 2а и б, были обнаружены линии, соответствующие таковым для объемного ненапряженного GaN со структурой цинковой обманки (ZB) и объемного GaN со структурой вюрцита (WZ). Более того, с ростом температуры максимум линии WZ сдвигается согласно ширине запрещенной зоны WZ-GaN, что видно из рисунка 2в из аппроксимации поведения положения максимума уравнением Варшни.

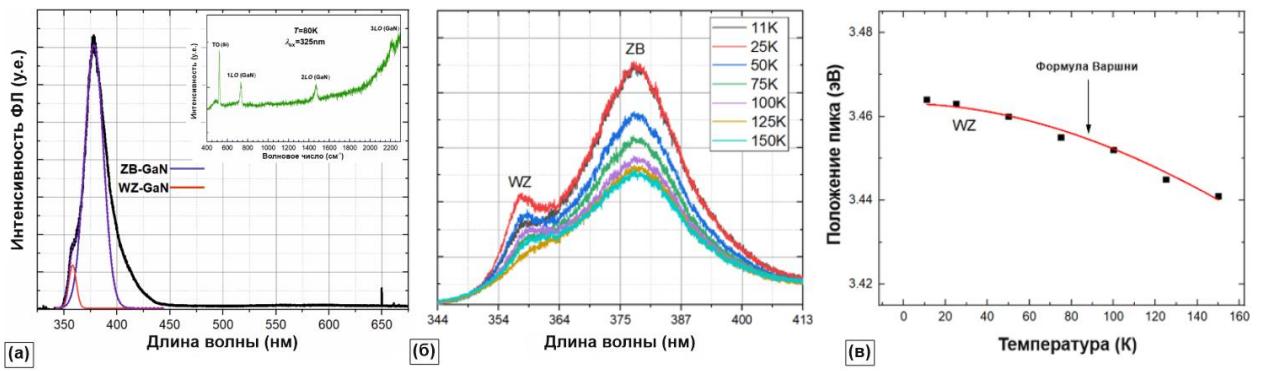


Рисунок 2. (а) Спектр микро-ФЛ НК GaN. На вставке показан микро-Рамановский спектр НК. (б) Спектр микро-ФЛ НК GaN в зависимости от температуры. (в) Зависимость положения максимума линии WZ от температуры и аппроксимация точек формулой Варшни.

С целью определения кристаллографических ориентаций наблюдаемых структур были изучены дифракционные картины НК GaN методом ДБЭ при различных азимутальных углах (рисунок 3). В сочетании с моделированием дифракционных картин было установлено, что при формировании НК образуются три кристаллические структуры: ZB (111), политип 6Н (0001) и WZ (10-10).

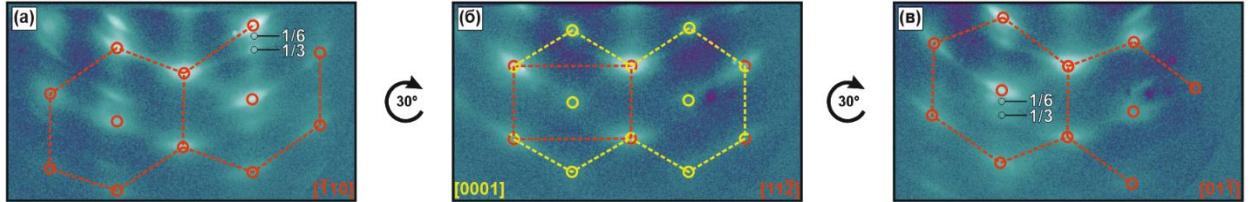


Рисунок 3. Дифракционные картины НК GaN при азимутальных углах (а) 0° , (б) 30° и (в) 60° , соответственно. Красными и желтыми кружками выделены фундаментальные рефлексы GaN.

Картины ДБЭ дают интегральное представление о кристаллической структуре НК. Для исследования структуры отдельных НК были выполнены измерения методом ВРПЭМ с использованием быстрого преобразования Фурье (БПФ). В результате было обнаружены НК, показанные на рисунках 4 и 5. НК на рисунке 4а обладает структурой ZB с плоскостью основания (111), параллельной плоскости подложки (111). По расстоянию между рефлексами НК на картине БПФ относительно рефлексов подложки можно заключить, что НК свободен от напряжений. В случае НК, показанного на рисунке 5а,

помимо структуры ZB, в его объёме наблюдается формирование структуры WZ с плоскостью основания (10-10).

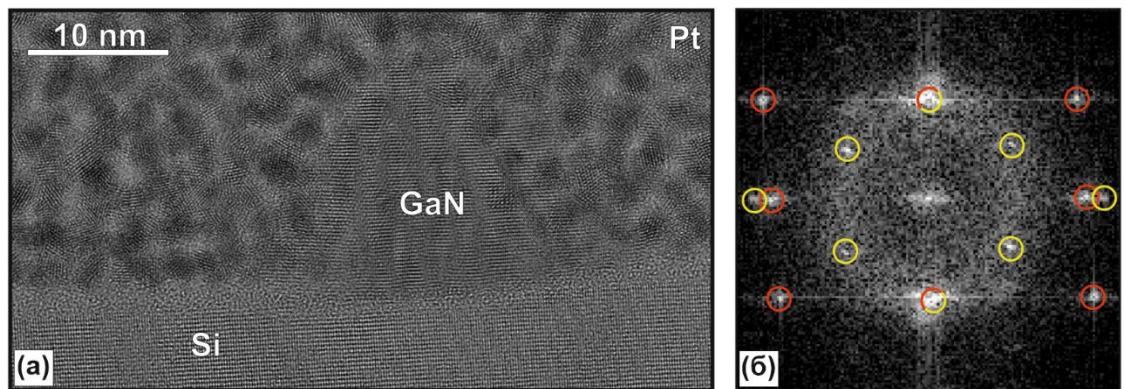


Рисунок 4. ВРПЭМ-изображения НК GaN (а) и соответствующее БПФ-изображение (б). Красными и желтыми кружками выделены рефлексы НК GaN.

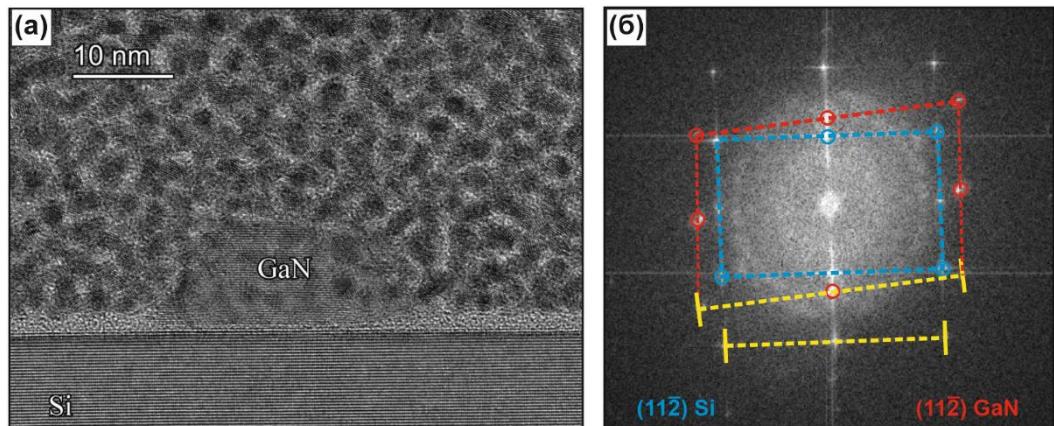


Рисунок 5. (а) ВРПЭМ-изображение НК GaN, расположенного на поверхности g-SiN/Si (111). (б) БПФ-изображение НК и подложки, где красными кружками обозначены рефлексы от НК, а синими – от подложки.

Явление формирования различных кристаллических структур в объёме одного НК объясняется в рамках классической теории нуклеации. С использованием обозначений Дубровского [10] аналитически рассчитаны вероятности зарождения фаз ZB и WZ в объёме капли, тогда как образование фазы 6H предполагается на границе ZB/WZ. Показано, что на трёхфазной границе (подложка/жидкость/пар) наиболее благоприятно формирование фазы ZB, тогда как в областях, удалённых от трёхфазной границы, преимущественно формируется фаза WZ. Таким образом, наличие НК с чистой

структурой ZB и со смешанной структурой ZB/WZ, представленных на рисунке 4, может быть объяснено различным размером исходной капли Ga.

Четвёртая глава диссертации посвящена исследованию механизмов преобразования псевдоморфного слоя GaN, выращенного на поверхности AlN(0001)/Al₂O₃, в квантовые точки (так называемый 2D–3D переход) при модуляции потока аммиака. Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в статьях [A1, A4-A8].

Первый раздел главы подробно описывает подготовку подложки Al₂O₃, эпитаксиальный рост слоёв AlN и GaN, а также процедуру проведения эксперимента. Эксперимент включал следующие этапы: после формирования слоя GaN толщиной около 2 нм при температуре 740 °C на поверхности AlN рост GaN прекращался, и слой выдерживался в потоке аммиака в течение 5 минут. Далее проводились пять циклов выключения/включения потока аммиака в двух различных конфигурациях. В первой конфигурации выполнялись одинаковые циклы: 60 секунд выдержки в вакууме и 120 секунд – в аммиаке. Во второй конфигурации слой GaN последовательно выдерживался в вакууме в течение 300 секунд и в аммиаке в течение 120 секунд, после чего следовало четыре цикла с теми же временными параметрами, что и в первой конфигурации. В совокупности слой GaN находился в вакууме 300 и 540 секунд, соответственно.

Второй раздел главы посвящен *in situ* исследованию 2D-3D перехода методом ДБЭ при модуляции аммиака. Как показано на рисунке ба и б, после выключения потока аммиака характерная для двумерной поверхности дифракционная картина в виде стержней сменяется набором Брэгговских трансмиссионных рефлексов, что указывает на трехмерную морфологию поверхности и формирование КТ. Последующее включение потока аммиака приводит к появлению на дифракционной картине стержней (рисунок бв), характерных для двумерной поверхности, что указывает на преобразование КТ в двумерный слой.

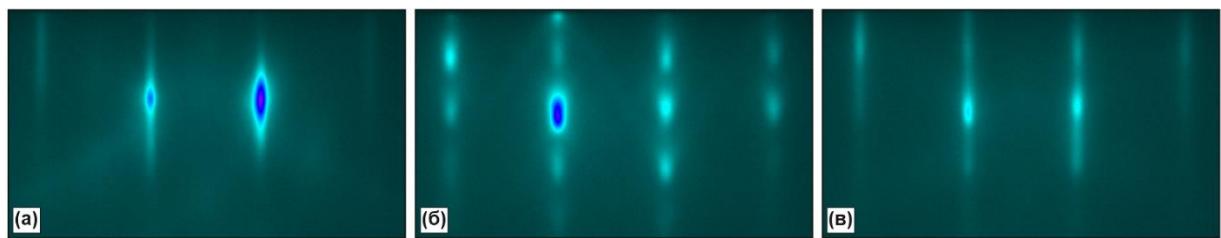


Рисунок 6. Эволюция дифракционной картины слоя GaN в процессе циклирования потока аммиака: (а) до выключения аммиака, (б) после выключения аммиака длительностью 60 секунд (в) включение аммиака длительностью 120 секунд.

Далее была изучена кинетика изменения интенсивности Брэгговских рефлексов в ходе эксперимента, представлена на рисунке 7а. Синяя и красная кривые соответствуют первой и второй конфигурации эксперимента при совокупной выдержке в вакууме 300 и 540 секунд, соответственно. В первой конфигурации после отключения потока аммиака интенсивность рефлексов возрастает, а при повторной подаче аммиака резко снижается; при этом максимальное значение интенсивности пятна Брэгга, достигаемое в каждом последующем цикле выдержки в вакууме, постепенно уменьшается. Во второй конфигурации (красная кривая) интенсивность трансмиссионных рефлексов также увеличивается после выключения потока аммиака и выходит на насыщение за время, соответствующее совокупной выдержке в вакууме первой конфигурации (300 секунд); при последующем включении аммиака наблюдается резкое снижение интенсивности. Таким образом, время выдержки в вакууме существенно влияет на кинетику интенсивности Брэгговских рефлексов при модуляции потока аммиака, при этом эффект проявляется преимущественно в следующем цикле выключения/включения аммиака. Согласно предыдущим исследованиям [2, 11], наблюдаемое явление может быть обусловлено послойным термическим разложением КТ GaN, при котором потеря материала с поверхности КТ компенсируется поступлением вещества из смачивающего слоя.

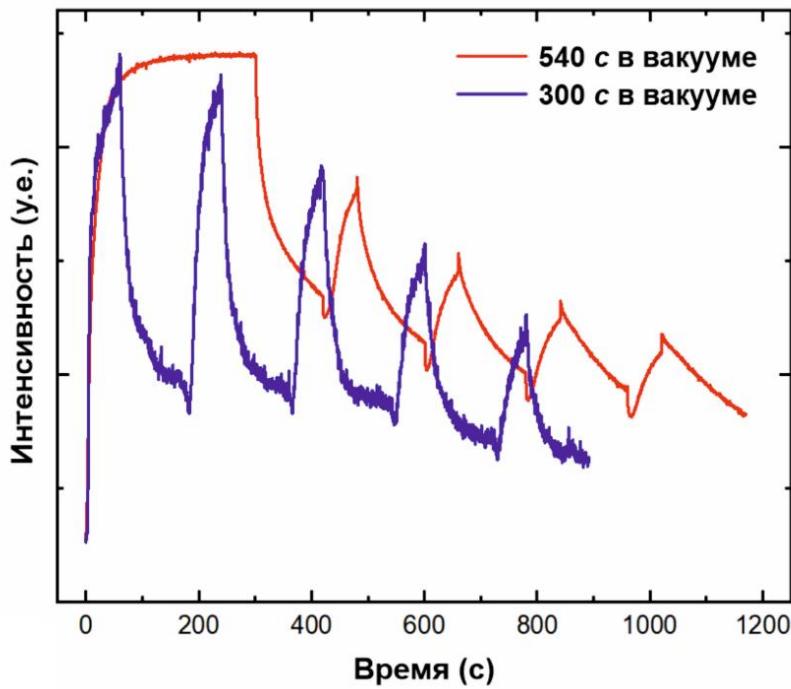
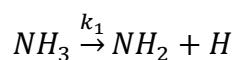


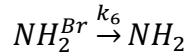
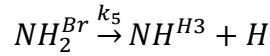
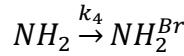
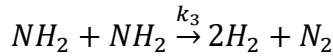
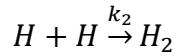
Рисунок 7. Кинетика изменения интенсивности Брэгговского рефлекса при циклическом воздействии потока аммиака с общим временем выдержки в вакууме 300 секунд (синяя линия) и 540 секунд (красная линия).

Для оценки термического разложения *ex situ* была исследована эволюция морфологии, поверхностного потенциала и химического состава слоя GaN/AlN в процессе модуляции аммиака. Согласно данным ACM после отключения аммиака и выдержки в вакууме в течение 300 секунд формируется массив КТ высокой плотности ($\sim 5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$) со средним диаметром 15 нм и высотой 3 нм. После 5 циклов выключения/включения потока аммиака поверхность представляет собой островки с плотностью $\sim 5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, средним диаметром около 50 нм и высотой 8 нм, которые лежат на поверхности смачивающего слоя. Островки характеризуются широким распределением по размерам и нерегулярной формой, что свидетельствует об их формировании по механизму Оствальдовского созревания. Используя площадь линии Al2p в РФЭС спектрах от нижележащего буферного слоя AlN и информацию о морфологии поверхности до и после циклирования аммиака было обнаружено, что термическое разложение является пренебрежимо малым или отсутствует вовсе. С учётом незначительного вклада

термического разложения, изменение интенсивности пятен Брэгга, наблюдаемое на дифракционных картинах в процессе циклов выключения и включения аммиака, однозначно определяется изменением морфологии слоя GaN. Помимо этого, морфология слоя при циклировании аммиака определяется временем выдержки в вакууме, причем после некоторого времени (не менее чем 300 секунд) формируемые КТ приобретают тенденцию к Оствальдовскому созреванию.

В заключительной части главы приводится теоретическая модель для описания механизмов 2D-3D перехода при модуляции потока аммиака. На основе расчетов в рамках равновесной модели Щукина было показано, что изменение поверхностной энергии слоя GaN (0001) при модуляции потока аммиака играет ключевую роль для 2D-3D перехода. Изменение поверхностной энергии слоя GaN было определено с микроскопической точки зрения через заполнение и разрыв химических связей на поверхности слоя радикалами аммиака. В таком случае для количественного описания изменения степени заполнения радикалами аммиака поверхности GaN была разработана кинетическая модель в виде системы дифференциальных уравнений. Модель представляет собой набор кинетических уравнений изменения степени заполнения радикалами аммиака, которые определяются химическими реакциями на поверхности слоя GaN. Химических реакций между аммиаком и его радикалами, каждая со своей константой скорости вида $k_i = k_i^0 \exp(-E_a/k_B T)$, может быть достаточно много. Для выявления доминирующих реакций, определяющих изменение поверхностной энергии при модуляции аммиака, был выполнен анализ литературы на основе обширного обзора взаимодействия аммиака с поверхностью GaN (0001), выполненного Бермудесом [12]. В результате было установлено, что изменение состояния адсорбционного слоя на поверхности GaN может быть достаточно полно описано следующим упрощенным набором химических реакций:





где также учитывается занятие энергетически выгодных положений частицами NH_2 , NH и N на поверхности GaN (0001). Например, частица NH может находиться в разных энергетических позициях, таких как T1 (непосредственно над поверхностным атомом Ga), Bridge (соединяет два поверхностных атома Ga), а также в позиции H3, соединяющей три поверхностных атома Ga над пустым пространством первого подслоя.

Предэкспоненциальные коэффициенты (префакторы) и энергии активации обычно принимают значения в широком диапазоне. Оценка префакторов была выполнена в рамках теории переходного состояния, учитывая корреляцию между энтропией частиц в адсорбированном и газовом состояниях, выявленная Кэмпбеллом и соавторами [13]. Энергия активации разложения аммиака взята из литературы [14], тогда как остальные энергии активации были подобраны для воспроизведения экспериментально наблюдаемого уменьшения интенсивности брэгговских рефлексов с каждым циклом выключения/включения аммиака и для удовлетворения условий стационарного состояния. Полученная система дифференциальных уравнений была решена численно методом Эйлера с помощью библиотеки NumPy на языке программирования Python. Значение поверхностной энергии слоя GaN (0001) в потоке аммиака было выбрано из работы [15] равным $0.14 \text{ эВ/}\text{\AA}^2$.

Расчеты показывают, что отключение аммиака приводит к снижению покрытия частицами NH_2 и N , тогда как частицы NH^{H3} накапливаются на поверхности. Поскольку суммарное покрытие уменьшается, отключение аммиака в результате приводит к

повышению поверхностной энергии слоя GaN до значения примерно 168 мэВ/Å². Последующее включение потока аммиака восстанавливает покрытие NH₂ и H, подавляет образование NH^{H3}, в результате чего поверхностная энергия снижается до значения 135 мэВ/Å². К пятому циклу, из-за необратимого накопления NH^{H3} (десорбция которого в значительной степени подавлена [13]), отключение аммиака повышает поверхностную энергию до ~164 мэВ/Å². В рамках равновесной модели Щукина это указывает на то, что каждый цикл отключения аммиака приводит к образованию массива КТ с меньшей плотностью и большими латеральными размерами, что согласуется с наблюдаемым постепенным уменьшением максимально достигаемой интенсивности Брэгговских рефлексов на картине дифракции. В случае изначальной выдержки в вакууме в течение 300 секунд продолжительная десорбция значительно снижает покрытие NH₂ и H, что приводит к большему накоплению частиц NH^{H3} и повышению поверхностной энергии до 170 мэВ/Å², что соответствует массиву КТ с равновесным латеральным размером 15 нм. Последующие за этим циклы выключения/включения аммиака приводят лишь к незначительному увеличению поверхностной энергии (до ~155 мэВ/Å²). При этом 2D-3D переход в рамках равновесной модели остается возможным, однако образующиеся КТ приобретают тенденцию к созреванию по Оствальду. Постепенное снижение интенсивности Брэгговских рефлексов в течение циклов в таком случае связано с кинетически ограниченным процессом созревания.

В заключении приведены основные результаты работы:

1. Установлено, что использование ван дер Ваальсовой поверхности графеноподобного SiN, сформированного на подложке Si (111), для роста квантовых точек GaN методом капельной эпитаксии, обеспечивает формирование нанокристаллов GaN с плотностью около 7×10^9 см⁻² и узким распределением по размерам ($\sigma \approx 13\%$);
2. Показано, что нанокристаллы GaN, формируемые на поверхности графеноподобного SiN, не содержат остаточных упругих напряжений и преимущественно

обладают кристаллической структурой типа цинковой обманки с плоскостью основания (111). Помимо кристаллической структуры цинковой обманки наблюдается формирование политипа 6Н и структуры типа вюрцита с неполярной плоскостью (10-10), что объяснено зарождением кристаллической фазы в объеме капли по механизму пар-жидкость-кристалл;

3. Предложен способ контролируемого формирования методом капельной эпитаксии квантовых точек GaN со структурой цинковой обманки на поверхности графеноподобного SiN/Si(111) путем управления плотностью и размером первоначально формируемых капель Ga;

4. Обнаружено, что процесс преобразования псевдоморфного слоя GaN, выращенного на поверхности AlN/Al₂O₃, в квантовые точки по модифицированному механизму Странского-Крастанова при отключении потока аммиака является обратимым;

5. Показано, что основным фактором, определяющим преобразование морфологии псевдоморфного слоя GaN при модуляции потока аммиака, является изменение его поверхностной энергии, обусловленное динамикой адсорбции и десорбции NH₂, NH и H. Для количественного описания данного процесса разработана кинетическая модель, учитывающая изменение состава адсорбционного слоя и соответствующее изменение поверхностной энергии при изменении условий роста.

Список публикаций по теме диссертационной работы.

- [A1] Maidebura Y. E. et al. Thermodynamics and kinetics of ammonia-modulated reversible 2D-3D transition during GaN quantum dots formation //Next Materials. – 2025. – Т. 9. – С. 101017.
- [A2] Maidebura Y. E. et al. Droplet epitaxy of 3D zinc-blende GaN islands on a 2D van der Waals SiN structure //Applied Surface Science. – 2024. – Т. 655. – С. 159595.
- [A3] Maidebura Y. E. et al. Polytypism phenomenon in GaN nanocrystals grown on a van der Waals surface //CrystEngComm. – 2025. – Т. 27. – №. 15. – С. 2307-2316.

- [A4] Maidebura Y. E. et al. Transformation of the elemental composition on the GaN surface during a 2D-3D transition //Applied Surface Science. – 2022. – T. 577. – C. 151802.
- [A5] Maidebura Y. E., Malin T. V., Zhuravlev K. S. Modification of the surface energy and morphology of GaN monolayers on the AlN surface in an ammonia flow //Applied Physics Letters. – 2022. – T. 120. – №. 5.
- [A6] Maidebura Y. E. et al. Morphology of GaN Monolayers Grown on AlN Surface During Ammonia Flow Cycling //2022 IEEE 23rd International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM). – IEEE, 2022. – C. 29-32.
- [A7] Maidebura Y. E., Malin T. V., Zhuravlev K. S. Transformation kinetics of a two-dimensional GaN thin layer grown on AlN surface during ammonia flow cycling. – 2023.
- [A8] Maidebura Y. E. et al. Influence of the Elemental Composition on the Surface of the GaN Layer on the Surface Energy in Ammonia MBE //2021 IEEE 22nd International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM). – IEEE, 2021. – C. 83-86.

Список литературы.

- [1] Adelmann C. et al. Nucleation and growth of GaN/AlN quantum dots //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2004. – T. 70. – №. 12. – C. 125427.
- [2] Damilano B., Brault J., Massies J. Formation of GaN quantum dots by molecular beam epitaxy using NH₃ as nitrogen source //Journal of Applied Physics. – 2015. – T. 118. – №. 2.
- [3] Tamariz S., Callsen G., Grandjean N. Density control of GaN quantum dots on AlN single crystal //Applied Physics Letters. – 2019. – T. 114. – №. 8.
- [4] Gherasimova M. et al. Droplet heteroepitaxy of GaN quantum dots by metal-organic chemical vapor deposition //Applied physics letters. – 2004. – T. 85. – №. 12. – C. 2346-2348.
- [5] Lott H. Nanoscale GaN Epitaxy and Polytype Selection in Liquid-metal Mediated Environments and Writing-to-Learn in Materials Science and Engineering : дис. – 2023.

- [6] Gogneau N. et al. Structure of GaN quantum dots grown under “modified Stranski-Krastanow” conditions on AlN //Journal of Applied physics. – 2003. – T. 94. – №. 4. – C. 2254-2261.
- [7] Mansurov V. et al. Evolution of the atomic and electronic structures during nitridation of the Si (1 1 1) surface under ammonia flux //Applied Surface Science. – 2022. – T. 571. – C. 151276.
- [8] Koblmüller G. et al. Direct observation of different equilibrium Ga adlayer coverages and their desorption kinetics on GaN (0001) and (0001) surfaces //Physical Review B. – 2004. – T. 69. – №. 3. – C. 035325.
- [9] Venables J. A. Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics //Philosophical Magazine. – 1973. – T. 27. – №. 3. – C. 697-738.78. 10.1088/0034-4885/47/4/002
- [10] Dubrovskii V. G. et al. Growth kinetics and crystal structure of semiconductor nanowires //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2008. – T. 78. – №. 23. – C. 235301.
- [11] Fernández-Garrido S. et al. In situ GaN decomposition analysis by quadrupole mass spectrometry and reflection high-energy electron diffraction //Journal of applied physics. – 2008. – T. 104. – №. 3.
- [12] Bermudez V. M. The fundamental surface science of wurtzite gallium nitride //Surface Science Reports. – 2017. – T. 72. – №. 4. – C. 147-315.
- [13] Campbell C. T., Sellers J. R. V. The entropies of adsorbed molecules //Journal of the American Chemical Society. – 2012. – T. 134. – №. 43. – C. 18109-18115.
- [14] Wicks G. W., Koch M. W., Pedrazzani J. R. Studies of ammonia dissociation during the gas source molecular-beam epitaxial growth of III nitrides //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2005. – T. 23. – №. 3. – C. 1186-1189.
- [15] Dreyer C. E., Janotti A., Van de Walle C. G. Absolute surface energies of polar and nonpolar planes of GaN //Physical Review B. – 2014. – T. 89. – №. 8. – C. 081305.