

ISSN 1606-867X (Print) ISSN 2687-0711 (Online)

Конденсированные среды и межфазные границы

https://journals.vsu.ru/kcmf/

Оригинальные статьи

Научная статья УДК 538.975 https://doi.org10.17308/kcmf.2023.25/11475

Структурные и оптические свойства InGaN нитевидных нанокристаллов с градиентным химическим составом

В. О. Гридчин $^{1-3\boxtimes}$, Р. Р. Резник $^{1-4}$, К. П. Котляр 1 , Д. А. Кириленко 5 , А. С. Драгунова 6 , Н. В. Крыжановская 6 , Г. Э. Цырлин $^{1-5}$

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Университетская набережная, 7-9, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

²ФГБОУ ВОН «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук»,

ул. Хлопина, 8, к. 3, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

³ФГБОУН «Институт аналитического приборостроения Российской академии наук», ул. Ивана Черных, 31-33, Санкт-Петербург 198095, Российская Федерация

⁴ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург 197101, Российская Федерация

⁵ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург 194064, Российская Федерация

⁶ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»», ул. Союза Печатников, д. 16, наб., д, 123, лит. А, Санкт-Петербург 194100, Российская Федерация

Аннотация

В настоящее время значительный интерес для создания устройств разложения воды под действием солнечного света представляют тройные соединения InGaN. Однако основной трудностью в синтезе данной группы материалов является подверженность слоёв $In_xGa_{1-x}N$ фазовому распаду при x от 20 до 80 %. Одним из перспективных способов её решения могут являться нитевидные нанокристаллы. Целью данной работы является исследование структурных и оптических свойств нитевидных нанокристаллов $In_xGa_{1-x}N$ с градиентным содержанием x, находящемся внутри области фазового распада.

Нитевидные нанокристаллы $\ln_x \mathrm{Ga}_{1-x} \mathrm{N}$ выращивались на кремнии методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. Структурные свойства нитевидных нанокристаллов исследуются методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Химический состав и оптические свойства нитевидных нанокристаллов оцениваются с помощью метода энергодисперсионного микроанализа и метода спектроскопии фотолюминесценции.

[⊠] Гридчин Владислав Олегович, e-mail: gridchinvo@gmail.com © Гридчин В. О., Резник Р. Р., Котляр К. П., Кириленко Д. А., Драгунова А. С., Крыжановская Н. В., Цырлин Г. Э., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Структурные и оптические свойства InGaN нитевидных нанокристаллов...

Ключевые слова: InGaN, структурные свойства, разрыв смешиваемости, молекулярно-пучковая эпитаксии, оптические свойства, фотолюминесценция, кремний

Источник финансирования: Синтез экспериментальных образцов и исследования их оптических свойств были выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 23-79-00012. Морфологические свойства выращенных образцов были исследованы при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект тематики научных исследований №2019-1442 (код научной темы FSER-2020-0013). Структурные свойства выращенных образцов были исследованы при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета в рамках исследовательского гранта № 94033852.

Для цитирования: Гридчин В. О., Резник Р. Р., Котляр К. П., Кириленко Д. А., Драгунова А. С., Крыжановская Н. В., Цырлин Г. Э. Структурные и оптические свойства InGaN нитевидных нанокристаллов с градиентным химическим составом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(4): 520–525. https://doi.org10.17308/kcmf.2023.25/11475

For citation: Gridchin V. O., Reznik R. R., Kotlyar K. P., Kirilenko D. A., Dragunova A. S., Kryzhanoskaya N. V., Cirlin G. E. Structural and optical properties of composition-graded InGaN nanowires. *Condensed Matter and Interphases*. 20223;25(4): 520–525. https://doi.org10.17308/kcmf.2023.25/11475

1. Введение

Одним из основных направлений развития современной полупроводниковой индустрии является создание устройств возобновляемых источников энергии, в частности устройств разложения воды под действием солнечного света. Среди большого количества материалов, используемых для создания фотоэлектрохимических ячеек устройств разложения воды, в настоящее время значительный интерес представляют тройные соединения In Ga, N (1-6). Это объясняется тем, что ширину запрещенной зоны In Ga N можно варьировать практически во всём спектре солнечного излучения (от 0.7 эВ для InN до 3.4 эВ для GaN) и, в том числе, подстраивать под энергию окислительно-восстановительного потенциала воды [1, 7]. Кроме того, тройные соединения In, Ga1_, N обладают высокой химической стабильностью и высокой каталитической активностью [1, 2, 8]. Однако основной трудностью в синтезе данной группы материалов является подверженность фазовому распаду In Ga N при x от 20 до 80 %, что приводит к низкому кристаллическому и оптическому качеству вырашиваемых структур [9, 10]. Одним из перспективных способов решения данной проблемы могут являться нитевидные нанокристаллы (ННК). Это объясняется тем, что ННК на основе тройных соединений менее подвержены фазовому распаду и могут быть выращены с заданным химическим составом [11–13]. Более того, ННК могут быть эпитаксиально выращены с высоким кристаллическим качеством на сильно-рассогласованных по параметрам решетки и температурным коэффициентам расширения по отношению к растущему материалу подложках, в том числе на кремнии [14,15]. Тем не менее количество работ, посвященных выращиванию ННК In Ga. "N с содержанием Іп внутри области фазового распада методом молекулярно-пучковой эпитаксии на кремнии, довольно ограничено [16–21].

Данная работа посвящена исследованию структурных и оптических свойств нитевидных нанокристаллов $In_xGa_{1-x}N$ с содержанием x, находящемся внутри области фазового распада.

2. Экспериментальная часть

Образцы выращивались на установке молекулярно-пучковой эпитаксии Riber Compact 12, оснащенной плазменным источником азота. Эксперименты проводились на подложках кремния диаметром 1/4 2" с кристаллографической ориентацией (111). Подложки загружались в ростовую камеру и отжигались при температуре 950 °C в течение 20 минут для термической очистки. Затем ростовая температура снижалась до 560 °C по значениям термопары и поджигался источник плазмы азота. Мощность источника составляла 400 Вт. Поток азота составлял 0.4 cm³/мин, что соответствовало давлению в ростовой камере 7.4·10-6 Торр. После стабилизации давления в камере одновременно открывались заслонки источников Ga, In и Si. Потоки Ga и In в эквивалентных давлению единицах («beam equivalent pressure») составляли 1·10⁻⁷ Торр каждый. Температура источника кремния составляла 1350 °C. Образцы легировались кремнием для их дальнейшего использования в качестве анода фотоэлектрохимической ячейки. Время роста образцов составляло 20 ч 25 мин.

Морфология и структурные свойства образцов исследовались с помощью методов электронной микроскопии при использовании растрового электронного микроскопа (РЭМ) Supra 25 фирмы Carl Zeiss и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100FTEM фирмы Jeol, оснащённого системой для энергодисперсионного микроанализа XFlash 6TI30

фирмы Bruker. Исследования оптических свойств образцов выполнялись на уникальной научной установке «Комплексный оптоэлектронный стенд НИУ ВШЭ-Санкт-Петербург» с помощью метода спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре и использовании Не-Сd лазера (325 нм) мощностью накачки 6.5 мВ. Сигнал ФЛ от образцов детектировался с использованием монохроматора Sol instruments MS5204i и кремниевого фотодетектора.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1а-в представлены типичные РЭМ изображения выращенных InGaN нитевидных нанокристаллов. Результаты РЭМ измерений показывают, что ННК формировались в несколько стадий. На первой, вблизи поверхности подложки были сформированы нанотрубки. Их высота составила 560 нм, диаметр ~ 50 нм (рис. 1в). Выше сформированы ННК с диаметром от 100 до 200 нм. Увеличение диаметра ННК по сравнению с диаметром нанотрубок свидетельствует о локальном увеличении соотношения III/V.

Поскольку ростовая температура в нашем случае находится вблизи термической диссоциации InN в вакууме [22–24], формирование нанотрубок предположительно связано с восходящей диффузией In внутри наноструктур, которая, в свою очередь, может приводить к локальному увеличению соотношения III/V выше нанотрубок [21, 25, 26]. Высота ННК составила 2–2.5 мкм. Средняя плотность ННК равняется 1.1·109 см-2 (рис. 16).

Исследования внутренней структуры и химического состава образцов показали, что содержание In по отношению к Ga в нанотрубках составляет около 20 %. Кристаллическая структура нанотрубок вюрцитного типа. В свою очередь, содержание In в ННК, сформированных выше нанотрубок находится в диапазоне от 40 до 60 % (рис. 2a-г). Более того, у основания и в середине ННК (рис. 2a-в) наблюдается спонтанно-сформированная структура «ядро-оболочка» с х в «ядрах» ННК 40-50 % и в «оболочках» от 0 до 5 %. При этом в вершинах ННК доля In по отношению к Ga достигает 60 %. Диаметр «ядер» вдоль ННК увеличивается от 60 до 120 нм при со-

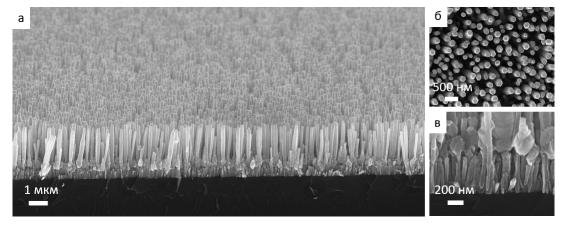


Рис. 1. Типичные РЭМ изображения от выращенных ННК в изометрии (а) и в виде сверху (б). Типичное РЭМ изображение нанотрубок в изометрии (в)

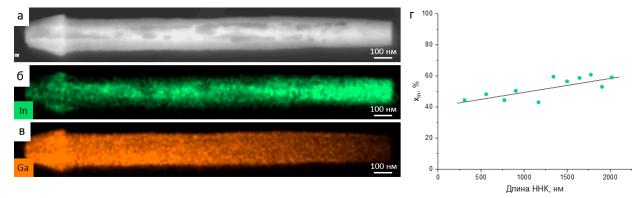


Рис. 2. Типичное ПЭМ изображение ННК (а); распределение Ga (б) и In внутри ННК (в); график распределения In по отношению к Ga вдоль ННК, полученный с помощью энергодисперсионного микроанализа (г)

Структурные и оптические свойства InGaN нитевидных нанокристаллов...

ответствующем уменьшении диаметра «оболочек», что, по-видимому, связано с увеличением содержания In в HHK.

Образцы демонстрируют фотолюминесценцию при комнатной температуре в диапазоне от 450 до 1000 нм (рис. 3). Максимум ФЛ находится вблизи 890 нм. Как было показано ранее, содержание In в InGaN в диапазоне от 0 до 50 % можно с хорошей точностью оценить с помощью спектров фотолюминесценции [13,16,27,28] по модифицированному правилу Вегарда с параметром изгиба b равным 1.43 эВ: $E_g = xE_g^{\rm InN} + (1-x)E_g^{\rm GaN} - bx(1-x)$, где $E_g^{\rm InN}$ и $E_g^{\rm GaN}$ – ширины запрещенных зон InN и GaN (0.7 и 3.4 эВ соответственно), x – содержание In в InGaN, *b* – параметр изгиба, равный 1.43 эВ. Применяя данное правило к спектру ФЛ от выращенных ННК (рис. 3), максимуму излучения должен соответствовать InGaN с содержанием In 62 %, что согласуется с химическим составом в вершинах ННК, полученным с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Таким образом, наблюдаемый максимум ФЛ связан с излучением от вершин ННК. В то же время, на спектре наблюдаются относительно низкоинтенсивные области ФЛ в диапазоне от 500 до 700 нм, которые, по-видимому, связаны с излучением низкосоставных областей ННК.

4. Заключение

В работе были исследованы структурные и оптические свойства InGaN нитевидных нанокристаллов с градиентным химическим составом. Показано, что при относительно высоких ростовых температурах по значениям термопары (580 °C) ННК могут формироваться в несколько этапов, которые состоят из образования нанотрубок, и роста ННК выше. Результаты ПЭМ измерений показали, что содержание In вдоль ННК увеличивается от 40 до 60 %. Выращенные нитевидные нанокристаллы демонстрируют фотолюминесценцию с максимумом вблизи 890 нм, что соответствует содержанию Іп около 62 % согласно модифицированному правилу Вегарда с параметром изгиба *b* равным 1.43 эВ. Полученные результаты могут представлять практический интерес для создания устройств разложения воды под действием солнечного света и светоизлучающих устройств ближнего ИК-диапазона.

Заявленный вклад авторов

Гридчин В. О. – выращивание образцов, анализ результатов, написание текста, итоговые вы-

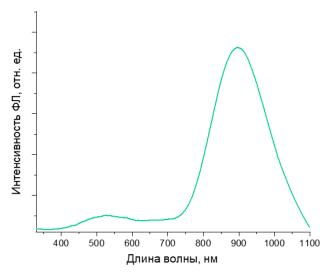


Рис. 3. Типичный спектр ФЛ при комнатной температуре от выращенных ННК

воды. Резник Р. Р. – выращивание образцов. Котляр К. П. – измерения образцов с помощью методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Кириленко Д. А. – измерения образцов с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Драгунова А. С. – измерения образцов с помощью метода спектроскопии фотолюминесценции. Крыжановская Н. В. – измерения образцов с помощью метода спектроскопии фотолюминесценции. Цырлин Г. Э. – постановка задачи, руководство.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- 1. Yang J., Liu Q., Zhao Z., Yuan Y., Redko R., Li S., Gao F. Hydrogen production strategy and research progress of photoelectro-chemical water splitting by InGaN nanorods. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.061
- 2. Tijent F. Z., Voss P., Faqir M. Recent advances in InGaN nanowires for hydrogen production using photoelectrochemical water splitting. *Materials Today Energy*. 2023;33: 101275. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101275
- 3. Vanka S., Zhou B., Awni R. A., ... Mi Z. InGaN/Si double-junction photocathode for unassisted solar water splitting. *ACS Energy Letters*. 2020;5(12): 3741–3751. https://doi.org/10.1021/acsenergy-lett.0c01583

- 4. Lin J., Wang W., Li G. Modulating surface/interface structure of emerging InGaN nanowires for efficient photoelectrochemical water wplitting. *Advanced Functional Materials*. 2020;30(52): 2005677. https://doi.org/10.1002/adfm.202005677
- 5. Lin J., Zhang Z., Chai J., ... Li. G. Highly efficient InGaN nanorods photoelectrode by constructing Z-scheme charge transfer system for unbiased water splitting. *Small*. 2021;17(3): 2006666. https://doi.org/10.1002/smll.202006666
- 6. Chen H., Wang P., Wang X.,... Nötzel R. 3D InGaN nanowire arrays on oblique pyramid-textured Si (311) for light trapping and solar water splitting enhancement. *Nano Energy*. 2021;83:105768. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105768
- 7. Morkoç H. *Handbook of nitride semiconductors and devices, Materials Properties, Physics and Growth.* Vol. 1. John Wiley & Sons; 2009. https://doi.org/10.1002/9783527628438
- 8. Hwang Y. J., Wu C. H., Hahn C., Jeong H. E., Yang P. Si/InGaN core/shell hierarchical nanowire arrays and their photoelectrochemical properties. *Nano Letters*. 2012;12(3): 1678–1682. https://doi.org/10.1021/nl3001138
- 9. Ho I., Stringfellow G. Solid phase immiscibility in GaInN. *Applied Physics Letters*. 1996;69(18): 2701–2703. https://doi.org/10.1063/1.117683
- 10. Karpov S. Strategies for creating efficient, beautiful whites. *Compound Semiconductor*. 2015; 44–47. Available at: https://compoundsemiconductor.net/article/96572/Strategies_For_Creating_Efficient_Beautiful_Whites/feature
- 11. Dubrovskii V. G. Liquid-solid and vapor-solid distributions of vapor-liquid-solid III-V ternary nanowires. *Physical Review Materials*. 2023;7(9): 096001. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.096001
- 12. Kuykendall T., Ulrich P., Aloni S., Yang P. Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach. *Nature Materials*. 2007;6(12): 951–956. https://doi.org/10.1038/nmat2037
- 13. Roche E., Andre Y., Avit G., ... Trassoudaine A.. Circumventing the miscibility gap in InGaN nanowires emitting from blue to red. *Nanotechnology*. 2018;29(46): 465602. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaddc1
- 14. Dubrovskii V., Cirlin G., Ustinov V. Semiconductor nanowhiskers: synthesis, properties, and applications. *Semiconductors*. 2009;43(12): 1539–1584. https://doi.org/10.1134/S106378260912001X
- 15. Consonni V. Self-induced growth of GaN nanowires by molecular beam epitaxy: A critical review of the formation mechanisms. *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*. 2013;7(10): 699–712. https://doi.org/10.1002/pssr.201307237
- 16. Gridchin V. O., Kotlyar K. P., ... Cirlin G. G. Multi-colour light emission from InGaN nanowires

- monolithically grown on Si substrate by MBE. *Nanotechnology*. 2021;32(33): 335604. https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac0027
- 17. Chen H., Wang P., Ye H., ... Nötzel R. Vertically aligned InGaN nanowire arrays on pyramid textured Si (1 0 0): A 3D arrayed light trapping structure for photoelectrocatalytic water splitting. *Chemical Engineering Journal*. 2021;406: 126757. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126757
- 18. Pan X., Hong H., Deng R., Luo M., Nötzel R. In desorption in InGaN nanowire growth on Si generates a unique light emitter: from In-Rich InGaN to the intermediate core–shell InGaN to pure GaN. *Crystal Growth & Design*. 2023;23(8): 6130–6135. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00622
- 19. Gridchin V. O., Reznik R. R., Kotlyar K. P., ... Cirlin G. E. MBE growth of InGaN nanowires on SiC/Si (111) and Si (111) substrates. *Technical Physics Letters*. 2022;48(14): 24–25. https://doi.org/10.21883/TPL.2022.14.52105.18894
- 20. Lu Y. J., Wang C. Y., Kim J., ... Gwo S. All-color plasmonic nanolasers with ultralow thresholds: autotuning mechanism for single-mode lasing. *Nano Letters*. 2014;14(8): 4381–4388. https://doi.org/10.1021/nl501273u
- 21. Morassi M., Largeau L., Oehler F., ... Gogneau N. Morphology tailoring and growth mechanism of Indium-rich InGaN/GaN axial nanowire heterostructures by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Crystal Growth & Design*. 2018;18(4): 2545–2554. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00150
- 22. Calleja E., Ristić J., Fernández-Garrido S., ... Sánchez B. Growth, morphology, and structural properties of group-III-nitride nanocolumns and nanodisks. *Physica Status Solidi (b)*. 2007;244(8): 2816–2837. https://doi.org/10.1002/pssb.200675628
- 23. Koblmüller G., Gallinat C., Speck J. Surface kinetics and thermal instability of N-face InN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*. 2007;101(8): 083516. https://doi.org/10.1063/1.2718884
- 24. Casallas-Moreno Y., Gallardo-Hernández S., Yee-Rendón C.,... López-López M. Growth mechanism and properties of self-assembled inn nanocolumns on al covered si (111) substrates by pa-MBE. *Materials*. 2019;12(19): 3203. https://doi.org/10.3390/ma12193203
- 25. Gridchin V., Dragunova A., Kotlyar K., ... Cirlin G. E. Morphology transformation of InGaN nanowires grown on Si substrate by PA-MBE. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;2086(1): 012013. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2086/1/012013
- 26. Zhang X., Haas B., Rouvière J. L., Robin E., Daudin B. Growth mechanism of InGaN nano-umbrellas. *Nanotechnology*. 2016;27(45): 455603. https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/45/455603

Структурные и оптические свойства InGaN нитевидных нанокристаллов...

27. Orsal G., El Gmili Y., Fressengeas N., ... Salvestrini J.P. Bandgap energy bowing parameter of strained and relaxed InGaN layers. *Optical Materials Express*. 2014;4(5): 1030–1041. https://doi.org/10.1364/OME.4.001030

28. Tourbot G., Bougerol C., Grenier A., ... Daudin B. Structural and optical properties of InGaN/GaN nanowire heterostructures grown by PA-MBE. *Nanotechnology*. 2011;22(7): 075601. https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/7/075601

Информация об авторах

Гридчин Владислав Олегович, к. ф.-м. н., м. н. с., Санкт-Петербургский государственный университет; Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук; Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-6522-3673 gridchinvo@gmail.com

Резник Родион Романович, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Санкт-Петербургский государственный университет; Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук; Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0003-1420-7515 moment92@mail.ru Котляр Константин Павлович, к. ф.-м. н., м. н. с, Санкт-Петербургский государственный университет; Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук; Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-0305-0156 konstantin21kt@gmail.com

Кириленко Демид Александрович, д. ф.-м. н., н. с., Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-1571-209X info.unifel@yandex.ru

Драгунова Анна Сергеевна, м. н. с., Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-0181-0262 olianndra@gmail.com

Крыжановская Наталья Владимировна, д. ф.-м. н., заведующая лабораторией, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-4945-9803 nataliakryzh@gmail.com

Цырлин Георгий Эрнстович, д. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Санкт-Петербургский государственный университет; Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук; Институт аналитического приборостроения Российской академии наук; Физикотехнический институт имени А. Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0003-0476-3630 cirlin.beam@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 20.09.2023; одобрена после рецензирования 27.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.12.2023.