

## Структурные и фотонные свойства нанокompозитов опал–GaN

© В.Г. Голубев<sup>¶</sup>, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Л.М. Сорокин, Дж. Хатчисон\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Оксфордский университет,  
OX1 3PH, Оксфорд, Великобритания

(Получена 19 апреля 2001 г. Принята к печати 26 апреля 2001 г.)

Электронно-микроскопическими методами показано, что синтезированный в порах опала нитрид галлия имеет совершенную кристаллическую структуру. Из исследований спектров отражения установлено, что полученные нанокompозиты опал–(нитрид галлия) сохраняют фотонно-кристаллические свойства исходной упорядоченной матрицы опала при любой (0–100%) степени заполнения пор опала нитридом галлия.

Недавно в работе [1] было предложено использовать синтетические опалы, широко применяемые как базовые материалы для создания фотонных кристаллов [2,3], в качестве матриц для получения трехмерных конфигураций наноразмерных электронных приборов. Последние результаты для нанокompозитов опал–Pt–Si показали, что трехмерно упорядоченные барьеры Шоттки могут быть сформированы на внутренней поверхности пор опала [4,5]. Объемная плотность активных наноэлементов в таких структурах может достигать  $10^{14}$  см<sup>-3</sup>, что приблизительно на 6 порядков превышает соответствующее значение, получаемое с помощью современной планарной технологии.

В данной работе трехмерно упорядоченные синтетические опалы были заполнены GaN. Структурные свойства GaN, синтезированного внутри связанных между собой пор опала, изучены методами просвечивающей электронной микроскопии. Исследование оптического отражения подтвердило, что полученные композиты опал–GaN сохраняют трехмерное упорядочение. Использование матриц опала, во-первых, может обеспечить достижение большой удельной площади поверхности (порядка  $10$  м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>) светоизлучающих устройств на базе GaN при высокой плотности элементов. Во-вторых, фотонно-кристаллические свойства совершенных композитов опал–GaN, характеризующиеся наличием фотонной запрещенной зоны в видимом диапазоне длин волн, могут позволить существенно улучшить и модифицировать излучательные свойства наноприборов на основе GaN в данной спектральной области.

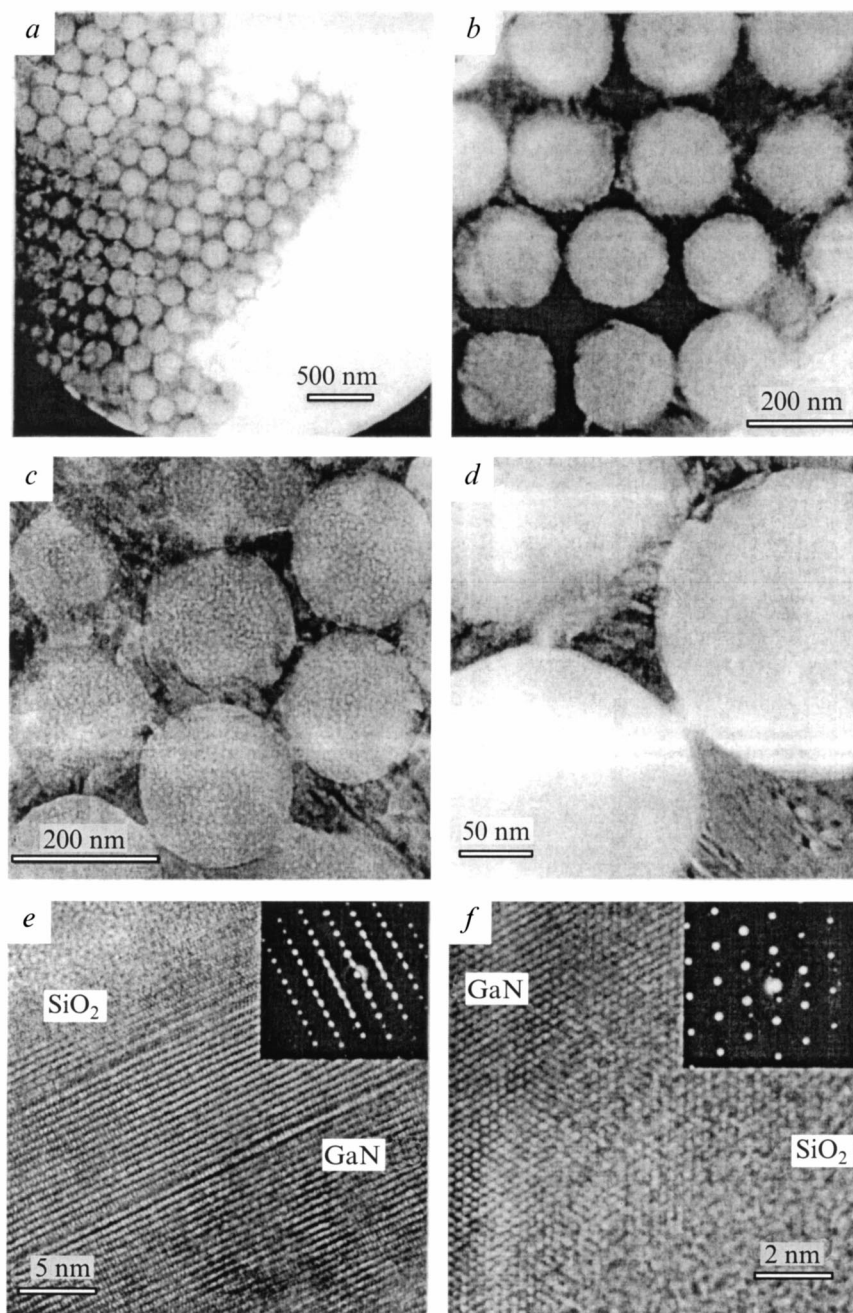
Синтетические опалы состояли из монодисперсных сфер аморфного SiO<sub>2</sub>, образующих регулярную ГЦК решетку. В работе использовались образцы опалов с диаметрами сфер 235 или 250 нм. В опалах также имелась упорядоченная подрешетка октаэдрических и тетраэдрических пор, доступная для заполнения веществами, объем которой составлял 26% от полного объема образца. GaN синтезировался непосредственно в порах опала. Образцы опалов, заполненные веществами-перкурсорами (Ga, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), отжигались в атмосфере гидридов азота при  $T = 1000$ – $1100$ °C в течение 30–50 ч [6,7].

Электронно-микроскопические исследования микро-структуры нанокompозитов опал–GaN проводились на просвечивающем электронном микроскопе типа FEG 3000.

На рис. 1, *a* представлен участок композита, на котором хорошо видна его упорядоченная "кристаллическая" структура с плотной упаковкой в плоскости (111). Почти все пустоты и соединяющие их каналы (рис. 1, *a-d*) заполнены веществом с образованием кластерной решетки. Такое заключение делается на основе сравнения контраста в области сферы SiO<sub>2</sub> и места, которое до заполнения представляло собой октаэдрическую (тетраэдрическую) пору. Контраст кластера более темный, чем контраст сферы. Это означает, что наполнитель преимущественно обогащен тяжелым элементом в сравнении с Si. На рис. 1, *b* представлены две области с плоскостью проекции (100), сдвинутые друг относительно друга на половину диаметра сферы SiO<sub>2</sub>. В результате такого сдвига на изображении видны проекции заполненных октаэдрических и тетраэдрических пор. На данном рисунке показаны усеченные опаловые сферы, у которых плоскость сечения не проходит через их диаметр.

Электронные микродифракционные картины, снятые с участков кластеров, представляют собой точечные электронограммы, характерные для монокристаллических объектов. Изображения высокого разрешения этих областей демонстрируют идеальную монокристаллическую структуру (рис. 1, *e, f*). Причем электронограммы, полученные для соседних кластеров, выявляют одну и ту же ориентацию кристаллитов. Это означает, что монокристаллическая структура с одной и той же азимутальной ориентацией сохраняется в пределах нескольких микрон. Вещество в каналах, соединяющих кластеры, также находится в монокристаллическом состоянии. Таким образом, наблюдается непрерывный переход монокристаллической структуры одного кластера в другой через канал с сохранением той же ориентации. Расшировка точечных электронограмм позволила идентифицировать вещество в кластерах как GaN с гексагональной решеткой и параметрами  $a = 0.3095$  нм,  $b = 0.500$  нм, которые находятся в достаточно хорошем согласии с последними литературными данными ( $a = 0.318$  нм,  $b = 0.518$  нм [8]), а также данными рентгеноструктурных и рамановских исследований [6,7].

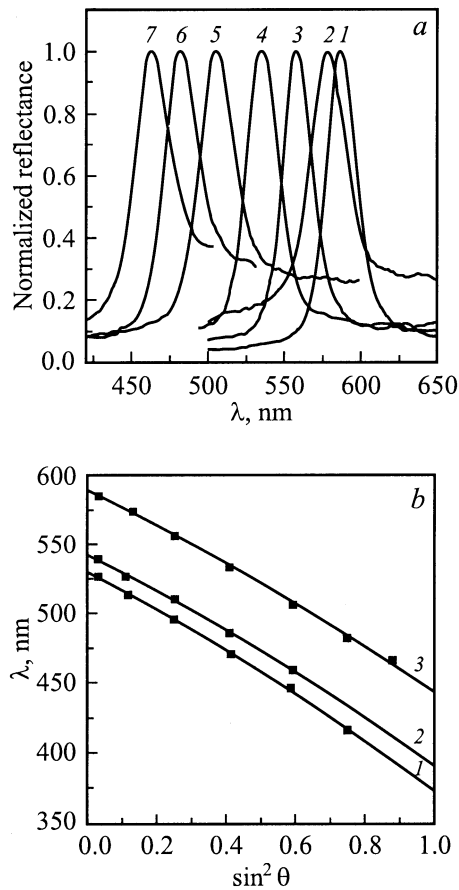
<sup>¶</sup> E-mail: golubev@gvg.ioffe.rssi.ru



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические изображения областей композитов опал-GaN с полным заполнением пор. На вставках представлены электронные микродифракционные картины участков нанокластеров GaN.

Обсудим подробнее структуру кластеров GaN. При средних увеличениях на изображении кластеров можно наблюдать полосчатую структуру. Электронограммы, полученные с этих областей, обладают особенностью в виде интенсивных штрихов ("тяжей"), соединяющих рефлексы вдоль направлений, перпендикулярных полосам на изображении кластера. Такая структура электронограмм характерна для двумерных дефектов в объекте, причем плоскость дефекта перпендикулярна плоскости изображения. Изображение высокого разрешения такой

области кластера приведено на рис. 1, *e*. Соответствующая электронограмма (вставка) отвечает ориентации плоскости изображения типа  $(10\bar{1}0)$ . На этом изображении разрешаются межатомные расстояния  $d = 0.508$  и  $0.271$  нм, которые являются межплоскостными расстояниями для кристаллографических плоскостей типа  $(0001)$  и  $(01\bar{1}0)$  соответственно, перпендикулярных плоскости изображения — плоскости призмы. Иногда на этих изображениях можно видеть разрешение плоскостей  $(0002)$  с расстоянием между ними, равным поло-



**Рис. 2.** *a* — нормализованные спектры зеркального отражения света от плоскости (111) композита опал–GaN–глицерин, измеренные при разных углах падения света  $\theta$ , град.: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 50, 6 — 60, 7 — 70. *b* — экспериментальные (точки) и рассчитанные по закону Брэгга (сплошные линии) зависимости положения максимума коэффициента отражения от угла падения света для композитов опал–вода (1), опал–глицерин (2), опал–GaN–глицерин (3).

вине параметра  $c$  элементарной ячейки. Строго периодическая структура кластера на изображении (рис. 1, *e*) прерывается полосами. Одна из них приводит к сдвигу атомных плоскостей вдоль этой полосы на половину межатомного расстояния. Наблюдаемая полоса представляет собой двумерный дефект, который расположен в базисной плоскости (0001) и является дефектом упаковки. На рис. 1, *f* представлена часть монокристаллического кластера с ориентацией (01 $\bar{1}$ 1). Здесь разрешаются кристаллографические плоскости с межплоскостными расстояниями  $d(10\bar{1}0) = 0.268$  нм и  $d(0\bar{1}\bar{1}1) = 0.236$  нм.

Фотонно-кристаллические свойства синтезированных нанокомпозитов с разной степенью заполнения пор ярко проявляются при исследованиях оптических спектров отражения. Так, например, в спектрах зеркального отражения света от плоскости (111) композита опал–GaN с частичным заполнением пор наблюдается хорошо выраженный пик отражения, положение которого зависит от угла падения света (рис. 2, *a*). Оставшийся объем пор в

данном образце был заполнен глицерином, чтобы подавить сильное рассеяние света на границе GaN–воздух. Наблюдаемые пики возникают вследствие брэгговской дифракции электромагнитных волн на периодической структуре ГЦК решетки композита. Факт возникновения четко выраженных брэгговских пиков отражения в широком диапазоне углов свидетельствует об однородном распределении наполнителя в порах опаловой матрицы и подтверждает наличие хорошо сформированной фотонно-кристаллической структуры исследуемых композитов.

Экспериментальную зависимость положения пика брэгговского отражения от угла падения можно в первом приближении описать выражением

$$\lambda_m = 2d_{(111)} \sqrt{\langle \epsilon \rangle - \sin^2 \theta}, \quad (1)$$

где  $d_{(111)}$  — межплоскостное расстояние в ГЦК решетке композита в направлении [111],  $\langle \epsilon \rangle$  — среднее значение диэлектрической проницаемости композита,  $\theta$  — угол падения света. Используя (1) и соотношение  $\langle \epsilon \rangle = \sum \epsilon_i f_i$ , где  $\epsilon_i$  и  $f_i$  соответственно диэлектрическая проницаемость и объемная доля  $i$ -компоненты композита [9,10], можно оценить размеры и диэлектрическую проницаемость шаров SiO<sub>2</sub>, а также объемные доли и диэлектрические проницаемости наполнителей. Для этой цели (чтобы количество неизвестных совпало с числом уравнений) были дополнительно проведены измерения угловой зависимости брэгговского пика отражения для опалов, поры которых были полностью заполнены веществом с известной диэлектрической проницаемостью (вода или глицерин). При этом в качестве матриц были использованы идентичные пластинки исходного (незаполненного) опала. Экспериментальные зависимости максимумов брэгговского отражения от угла падения света и их аппроксимация методом наименьших квадратов согласно выражению (1) приведены на рис. 2, *b*. На основании анализа данных для образца, спектры которого приведены на рис. 2, *a*, средний диаметр сфер SiO<sub>2</sub> равен  $233 \pm 4$  нм, что согласуется с данными электронной микроскопии, а степень заполнения пор опала нитридом галлия составила  $(27 \pm 2)\%$ .

Таким образом, разработанная технология позволила сформировать упорядоченную трехмерную решетку нанокластеров GaN в порах матрицы синтетического опала. Электронно-микроскопические исследования показали, что монокристаллическая структура одного кластера переходит через соединяющий поры канал в другой кластер, сохраняя ту же азимутальную ориентацию. Из оптических исследований установлено, что нанокомпозиты опал–GaN не утрачивают фотонно-кристаллические свойства исходной матрицы опала. Степень заполнения пор опала GaN контролируется варьировалась в широких пределах (0–100%), тем самым сильно изменяя среднее значение диэлектрической проницаемости композита. Это позволило перестраивать фотонную запрещенную зону в композитах опал–GaN (при неизменных размерах сфер) практически во всем видимом диапазоне спектра.

Работа выполнена при поддержке программы "Наноструктуры" (проект № 97-2016), программы INCO-Corpus (грант "ТИМОС" № IC15 ST98 09819) и программы Royal Society of London.

## Список литературы

- [1] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП, **29**, 826 (1995).
- [2] V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, V.Yu. Vlasov. *Nuovo Cimento*, **D17**, 1349 (1995).
- [3] *Photonic Band Gap Materials*, ed. by C.M. Soukoulis. Advanced Studies Institute of NATO, Ser. E, v. 315 (Kluwer, Dordrecht, 1996).
- [4] V.N. Bogomolov, N.A. Feoktistov, V.G. Golubev, J.L. Hutchison, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, R. Schwarz, J. Sloan, L.M. Sorokin. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 1021 (2000).
- [5] C. Diaz-Guerra, J. Piqueras, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, M.V. Zamoryanskaya. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3194 (2000).
- [6] V.Yu. Davydov, V.G. Golubev, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, S.M. Samoilovich, N.V. Sharenkova, P. Brogueira, R. Schwarz. *Nanotechnology*, **11**, 291 (2000).
- [7] V.Yu. Davydov, R.E. Dunin-Borkovski, V.G. Golubev, J.L. Hutchison, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, N.B. Sharenkova, J. Sloan, L.M. Sorokin. *Semicond. Sci. Technol.*, **16**, L5 (2001).
- [8] T. Kachi, K. Tomita, K. Itoh, H. Tadano. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 704 (1998).
- [9] H. Míguez, A. Blanco, F. Mesequer, C. López, H.M. Yates, M.E. Pemble, V. Fornés, A. Mifsud. *Phys. Rev. B*, **59**, 1563 (1999).
- [10] В.Г. Голубев, В.А. Кособукин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов. ФТП, **35**, 710 (2001).

Редактор Т.А. Полянская

## Structural and photonic properties of opal–GaN nanocomposites

V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, L.M. Sorokin, J.L. Hutchison\*

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* Oxford University, Department of Materials,  
OX1 3PH, Oxford, UK

**Abstract** It is shown by electron microscopy methods that gallium nitride synthesized in opal voids possesses a perfect crystalline structure. It is established from investigation of optical reflectance spectra that fabricated nanocomposites retain photonic crystal properties of an initial opal matrix for a various extent (0–100%) of infilling of pores with gallium nitride.