

УДК 621.315.592

XXI Международный симпозиум „Наноп физика и наноэлектроника“,
Нижний Новгород, 13–16 марта 2017 г.

Нитевидные нанокристаллы GaP/Si (111), синтезированные методом молекулярно-пучковой эпитаксии с переключением гексагональной и кубической фазы *

© И.В. Штром^{1,2}, Н.В. Сибирев^{3,4}, Е.В. Убийвовк^{3,5}, Ю.Б. Самсоненко^{1,2}, А.И. Хребтов¹,
Р.Р. Резник^{1,2,5}, А.Д. Буравлев^{1,2}, Г.Э. Цырлин^{1,2,5}

¹ Санкт-Петербургский академический университет Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
190103 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

⁵ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: igorstrohm@mail.ru

(Получена 27 апреля 2017 г. Принята к печати 12 мая 2017 г.)

Представлено теоретическое и экспериментальное описание синтеза нитевидных нанокристаллов GaP методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках Si (111) с использованием золота в качестве катализатора. Отношение потоков осаждаемых материалов и температура подложки кратковременно изменялись в процессе синтеза нитевидных нанокристаллов с целью исследования возможности создания наноразмерных включений различных политипов. Установлено, что изменения отношений потоков осаждаемых материалов и температуры роста приводят к контролируемому образованию включений толщиной в несколько нанометров, в том числе с кубической кристаллической структурой.

DOI: 10.21883/FTP.2018.01.45310.27

1. Введение

Некоторое время назад появились работы по синтезу методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) нитевидных нанокристаллов (ННК) GaP и AlGaP на Si(111) [1], что открывает перспективы создания большого числа приложений, совмещенных с кремниевой технологией. Одним из важных применений ННК является возможность встраивания более узкозонного нановключения в широкозонную матрицу [2,3]. Формируемые таким образом так называемые „квантовые точки в ННК“ могут найти приложение, например, в качестве источников одиночных фотонов. В настоящий момент ведутся работы по контролируемому чередованию вюрцитной (WZ) фазы и фазы типа цинковой обманки (ZB) в одном и том же ННК [4]. В случае управления кристаллической фазой в процессе роста ННК могут быть реализованы так называемые „квантовые точки кристаллической фазы“ [4]. В таких структурах локализация электронов осуществляется с помощью чередующихся изменений кристаллической фазы одного и того же по составу материала. Кратковременное изменение фазы

на начальном этапе роста может приводить к остановке формирования дефектов, образующихся в ННК на старте роста и „тянующихся“ по всей длине ННК, или, напротив, к образованию новых. Для управления кристаллической фазой ННК можно воспользоваться зависимостью химического потенциала от температуры. В данной работе мы протестировали следующие способы изменения химического потенциала: увеличение потока фосфора с одновременным уменьшением температуры подложки; увеличение температуры подложки с одновременным уменьшением потока галлия.

2. Синтез нитевидных нанокристаллов GaP

Рост нитевидных нанокристаллов материалов $A^{III}B^V$ в метастабильной гексагональной фазе обычно объясняют нуклеацией на тройной линии [5]. В рамках данной модели предполагается, что для роста ННК требуется выполнение следующих условий: рост происходит в монокристаллическом режиме, образование зародыша гексагональной фазы на тройной линии заметно выгоднее, чем

образование зародыша кубической фазы на тройной линии или ближе к центру [5,6]. Выполнение этих условий позволяет сформулировать необходимые условия для поверхностных энергий и разности химических потенциалов, обеспечивающие формирование ННК в гексагональной фазе. Поверхностная энергия гексагональной фазы, γ_{SV}^{HEX} , на границе пар–кристалл должна быть меньше, чем для кубической, γ_{SV}^{CUB} , и разность поверхностных энергий пар–кристалл и жидкость–пар должна быть меньше, чем энергия раздела жидкость–кристалл [7–9]:

$$\begin{cases} \gamma_{SV}^{HEX} < \gamma_{SV}^{CUB} \\ \gamma_{SV}^{HEX} - \gamma_{LV} < \gamma_{SL}^{HEX} \end{cases} \quad (1)$$

Условия для химического потенциала можно написать в следующем виде:

$$\Delta\mu_{max} > \Delta\mu > \Delta\mu_{min}, \quad (2)$$

где $\Delta\mu_{max}$ — критическое значение химического потенциала, меньше которого ННК растут в моноцентрическом режиме, при больших — в полицентрическом, $\Delta\mu_{min}$ — значение химического потенциала, больше которого образование зародыша нового слоя выгоднее в гексагональной фазе, меньше — в кубической. Верхняя граница для химических потенциалов является достаточно резкой, т.е. вблизи $\Delta\mu_{max}$ ННК растут либо в одной, либо в другой фазе [8–13]. Рост ННК вблизи нижней границы может происходить с образованием политипов [10,13–16]. Для экспериментального наблюдения химический потенциал лучше всего связывать со скоростью роста ННК. Большие скорости роста ННК означают большие разности химических потенциалов, малые скорости роста ННК — малые разности химических потенциалов [11]. Однако такое сопоставление корректно делать только для квазистационарного роста ННК. Для управления кристаллической фазой ННК можно воспользоваться зависимостью химического потенциала от температуры: с ростом температуры или потока фосфора он уменьшается, при увеличении потока разность химических потенциалов кратковременно возрастает. Для увеличения разности химических потенциалов надо уменьшить температуру и увеличить поток фосфора, для уменьшения — наоборот. В данной работе мы тестировали оба способа изменения химического потенциала: увеличение потока фосфора с одновременным уменьшением температуры подложки и увеличение температуры подложки с одновременным уменьшением потока галлия.

3. Экспериментальные методы

Ростовые эксперименты проводились на установке молекулярно-пучковой эпитаксии Comtract21 фирмы Riber, оснащенной эффузионными источниками галлия и мышьяка. В качестве подложек использовались полированные полуизолирующие пластины кремния с ориентацией поверхности типа (111). Синтез ННК происходил

по стандартному механизму „пар–жидкость–кристалл“ с использованием золота в качестве катализатора роста. Более подробное описание ростовых процессов приведено, например, в [17]. В ходе экспериментов применялись два подхода для исследования возможности формирования вставки кубической фазы: увеличение потока фосфора с одновременным уменьшением температуры подложки с 630 до 580°C и увеличение температуры подложки в том же диапазоне с одновременным уменьшением скорости роста фосфида галлия с 0.7 до 0.5 монослоя в секунду. Время возможного формирования вставки кубической фазы варьировалось в интервале 2–30 с, что приводило к росту структуры с переменной толщиной. Для исследования поверхности во время проведения ростовых экспериментов *in situ* использовался метод дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО), который показал присутствие как фазы ZB, так и WZ ННК в GaP. Исследование поверхностной морфологии полученных образцов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Supra25 фирмы Zeiss.

4. Результаты и обсуждение

Выращенные ННК были исследованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ соответственно), изображения приводятся на рис. 1 и 2. Анализ СЭМ-изображений полученных ННК показал, что многие ННК имеют ветви у основания или у вершины, а в ряде случаев (см., например, рис. 1, *a*) в обоих местах. По-видимому, образование веток на боковых стенках ННК связано с увеличением объема и дестабилизацией капли в момент переключения потоков, капля может частично съезжать на боковую стенку ННК [18,19]. Косвенно это подтверждается ПЭМ-изображениями (рис. 1, *b*), при этом на ПЭМ-изображении видно, что до первого переключения потоков с повышением температуры наблюдается радиальная граница внутри ННК, которая после этого аннигилирует. В момент переключения потоков капля увеличивалась в размере, а в ряде случаев скатывалась на боковую стенку. Наиболее часто это наблюдалось для самых продолжительных по времени переключения потоков — первого и последнего. Природа и направление роста бокового ННК требуют дополнительных исследований [20,21].

Исследование ПЭМ-изображений высокого разрешения показало, что каждому из переключений соответствует дефект кристаллической структуры ННК толщиной в несколько нм, который мы в дальнейшем будем называть для краткости нановставкой (рис. 1, *c*). Однако помимо нановставок наблюдались и другие дефекты. Мы связываем их со скачками контактного угла капли. Каждое кратковременное переключение соотношения потоков приводило к быстрому увеличению объема капли, после чего объем капли в квазистационарном режиме

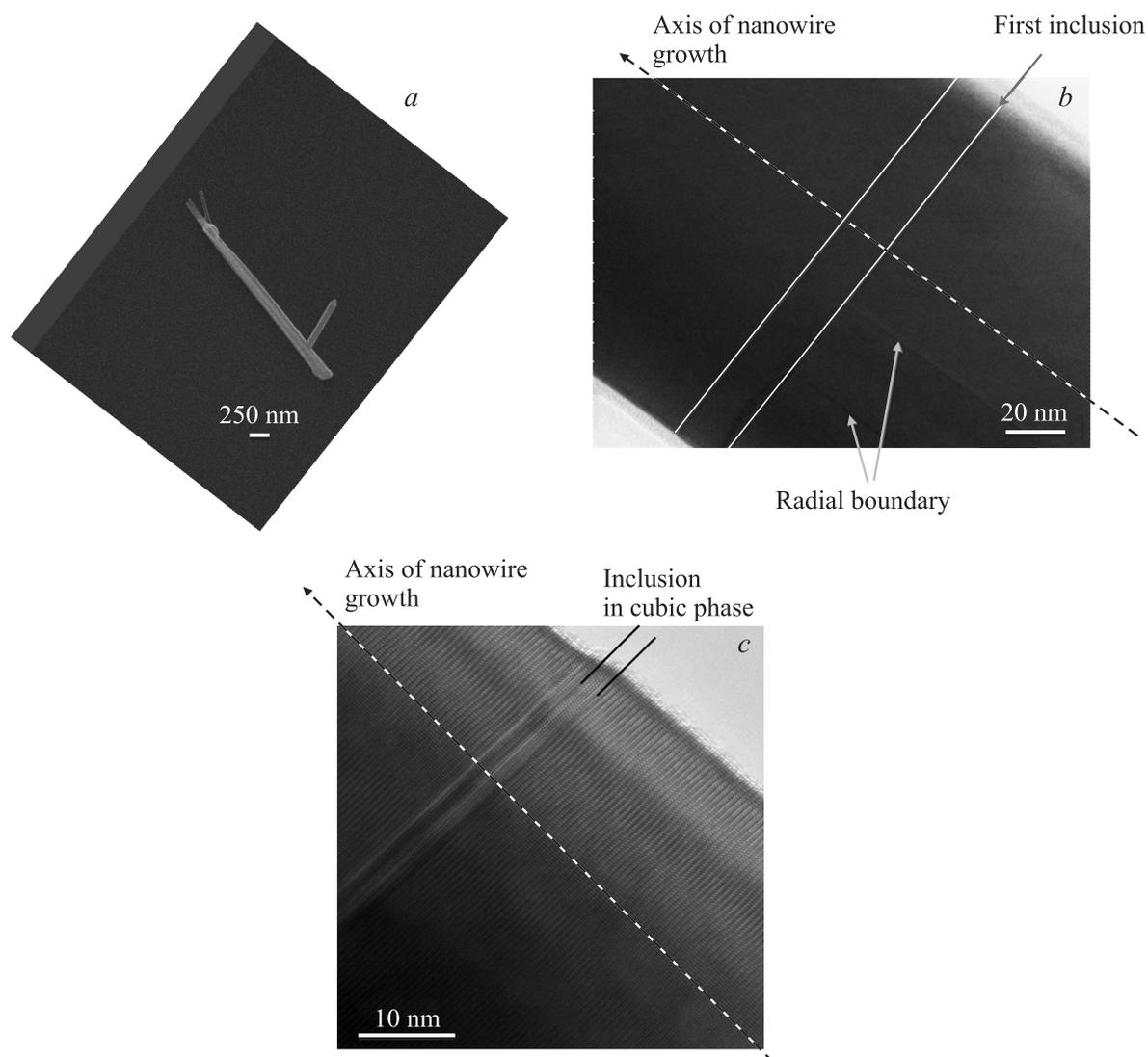


Рис. 1. *a* — СЭМ-изображение ННК GaP; *b* — ПЭМ-изображение части ННК GaP, полученное около основания; *c* — ПЭМ-изображение высокого разрешения, полученное в середине ННК GaP.

уменьшался. Уменьшение объема капли приводило к образованию наклонных фасеток. Как следствие, возникли двойники, так как при формировании наклонной грани поверхностная энергия кубической фазы меньше, чем гексагональной. Как видно на рис. 1, *c*, дефекты кристаллической структуры ННК, в том числе связанные с переключениями потоков, имеют кубическую кристаллическую структуру, в то время как ННК GaP имеет гексагональную структуру. На рис. 2 представлены сборные рисунки из восьми изображений, полученных методом высоко разрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Для проверки корректности соединения сборных частей ННК в верхней части рисунка ПЭМ-изображения накладывались слева направо, на нижней — в обратном порядке. В середине рис. 2 представлено изображение спроектированной структуры ННК, параметры которой были заложены в программе

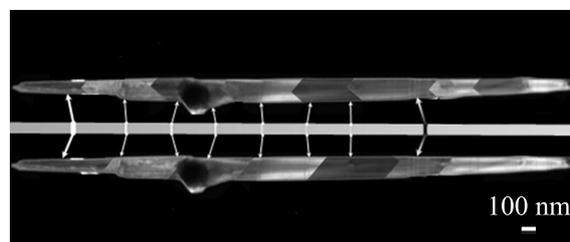


Рис. 2. Сборный рисунок из восьми изображений, полученных методом высоко разрешающей просвечивающей электронной микроскопии. В верхней части ПЭМ-изображения накладывались слева направо, в нижней — справа налево. В середине рисунка — спроектированная структура нитевидного нанокристалла в предположении постоянной скорости роста. Белым отмечены высокотемпературные вставки, черным — низкотемпературная.

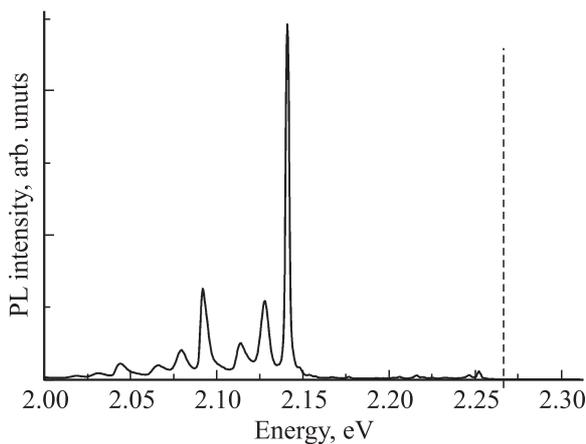


Рис. 3. Спектр фотолуминесценции (PL) массива ННК GaP при 10 К. Вертикальной линией отмечено положение линии ФЛ GaP с кубической кристаллической решеткой.

роста. Структура моделировалась в предположении, что скорость роста была постоянной. Белым отмечены части ННК, в которых должны находиться вставки, связанные с переключением потоков и повышением температуры, черным показана вставка, которая соответствует понижению температуры. Стрелками показаны дефекты на ПЭМ-изображениях, соответствующие, по нашему мнению, показанным на модельном изображении структуры ННК нановставкам.

Оптические свойства ННК GaP исследовались методом низкотемпературной фотолуминесценции при 5 К. Возбуждение осуществлялось HeCd-лазером, излучающим на длине волны 325 нм. Плотность возбуждения составляла 1 Вт/см². Спектр ФЛ (рис. 3) в точности совпадает со спектром ФЛ вюрцитных ННК GaP, полученных ранее в [22] при аналогичных плотности возбуждения и температуре. Самый интенсивный пик в спектре ФЛ с максимумом при 2.14 эВ соответствует, по-видимому, связанному экситону на глубоком примесном центре, а остальные, более длинноволновые максимумы, соответствуют его LO/TO фоннным репликам [22,23]. Такой вид спектра ФЛ является характерным для ННК с гексагональной кристаллической структурой [1,22]. Возникновение глубокого примесного центра может быть связано с присутствием небольшого количества углерода в камере МПЭ во время синтеза ННК. Линия ФЛ, соответствующая GaP с кубической кристаллической решеткой, должна наблюдаться в районе 2.265 эВ [22,24], однако сигнал в этой области в наших структурах отсутствовал. По-видимому, ФЛ от нановставок с кубической кристаллической решеткой не наблюдалась из-за их небольшой толщины — не более 1–5 нм.

5. Заключение

Представленные в работе способы изменения химического потенциала показали себя эффективным средством

для контролируемого переключения кристаллической структуры во время активированного золотом роста ННК GaP и аннигиляции дефектов, образованных под каплей на начальной стадии роста. Данные ПЭМ и спектры ФЛ подтвердили преобладание гексагональной кристаллической структуры в ННК GaP. При изменении химического потенциала в гексагональной структуре ННК GaP контролируемо образовывались нановставки с кубической структурой. Помимо нановставок, полученных в момент переключения потоков, наблюдались и другие дефекты. Мы связываем их со скачками контактного угла капли. При переключении потоков капля увеличивалась и в ряде случаев скатывалась на боковую стенку. Для устранения этих неконтролируемых эффектов требуются дополнительные исследования.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 16-29-03037 офи_м и 16-29-03113 офи_м. Образцы синтезированы при поддержке грантом РНФ, проект № 14-12-00393.

Результаты ПЭМ-исследований, представленные в данной работе, получены с использованием оборудования МРЦ „Нанотехнологии“ Санкт-Петербургского государственного университета.

Список литературы

- [1] S. Assali, I. Zardo, S. Plissard, D. Kriegner, M.A. Verheijen, G. Bauer, A. Meijerink, A. Belabbes, F. Bechstedt, J.E.M. Haverkort, E.P.A.M. Bakkers. *Nano Lett.*, **13**, 1559 (2013).
- [2] M.E. Reimer, G. Bulgarini, N. Akopian, M. Hoescevar, M. Bouwes Bavinck, M.A. Verheijen, E.P.A.M. Bakkers, L.P. Kouwenhoven, V. Zwiller. *Nature Commun.*, **3**, 737 (2012).
- [3] Г.Э. Цырлин, И.В. Штром, Р.Р. Резник, Ю.Б. Самсоненко, А.И. Хребтов, А.Д. Буравлев, И.П. Сошников. *ФТП*, **50** (11), 1441 (2016).
- [4] N. Akopian, G. Patriarche, L. Liu, J.-C. Harmand, V. Zwiller. *Nano Lett.*, **10** (4), 1198 (2010).
- [5] F. Glas, J.C. Harmand, J. Patriarche. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 146101 (2007).
- [6] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, Н.В. Сибирев, В.Г. Дубровский, Ю.Б. Самсоненко, D. Litvinov, D. Gerthsen. *Письма ЖТФ*, **34** (12), 88 (2008).
- [7] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, J.C. Harmand, F. Glas. *Phys. Rev. B*, **78**, 235301 (2008).
- [8] М.В. Назаренко, Н.В. Сибирев, В.Г. Дубровский. *ЖТФ*, **81** (2), 153 (2011).
- [9] Н.В. Сибирев, М.А. Тимофеева, А.Д. Большаков, М.В. Назаренко, В.Г. Дубровский. *ФТТ*, **52** (7), 1428 (2011).
- [10] V.G. Dubrovskii, J. Grecenkov. *Cryst. Growth Des.*, **15** (1), 340 (2015).
- [11] X. Ren, H. Huang, V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, M.V. Nazarenko, A.D. Bolshakov, X. Ye, Q. Wang, Y. Huang, X. Zhang, J. Guo, X. Liu. *Semicond. Sci. Technol.*, **26** (1), 014034 (2011).
- [12] S. Lehmann, J. Wallentin, D. Jacobsson, K. Deppert, K.A. Dick. *Nano Lett.*, **13** (9), 4099 (2013).
- [13] V.G. Dubrovskii. *Appl. Phys. Lett.*, **104** (5), 53110 (2014).

- [14] K.A. Dick, C. Thelander, L. Samuelson, P. Caroff. *Nano Lett.*, **10** (20), 3494 (2010).
- [15] J. Johansson, L.S. Karlsson, K.A. Dick, J. Bolinsson, B.A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson. *Cryst. Growth Des.*, **9** (2), 766 (2009).
- [16] S. Lehmann, D. Jacobsson, K. Deppert, K. Dick. *Nano Res.*, **5** (7), 470 (2012).
- [17] G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, A.D. Bouravleuv, J.C. Harmand, F. Glas. *Phys. Status Solidi RRL*, **3**, 112 (2009).
- [18] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, N.V. Sibirev, F. Jabeen, J.C. Harmand, P. Werner. *Nano Lett.*, **11** (3), 1247 (2011).
- [19] Н.В. Сибирев, М.В. Назаренко, В.Г. Дубровский. *Письма ЖТФ*, **38** (5), 41 (2012).
- [20] K.A. Dick, Z. Geretovszky, A. Mikkelsen, L.S. Karlsson, E. Lundgren, J.-O. Malm, J.N. Andersen, L. Samuelson, W. Seifert. *Nanotechnology*, **17** (5), 1344 (2006).
- [21] K.A. Dick, K. Deppert, L.S. Karlsson, W. Seifert, L.Reine Wallenberg, L. Samuelson. *Nano Lett.*, **6** (12), 2842 (2006).
- [22] S. Assali, J. Greil, I. Zardo, A. Belabbes, M.W.A. de Moor, S. Koelling, P.M. Koenraad, F. Bechstedt, E.P.A.M. Bakkers, J.E.M. Haverkort. *J. Appl. Phys.*, **120**, 044304 (2016).
- [23] P.J. Dean. *Prog. Solid State Chem.*, **8**, 1 (1973).
- [24] P.J. Dean. *Phys. Rev.*, **157**, 655 (1967).

Редактор Л.В. Шаронова

MBE growth of GaP/Si(111) nanowires with a switching of hexagonal and cubic crystal structure

I.V. Shtrom^{1,2}, N.V. Sibirev^{3,4}, E.V. Ubiivovk^{3,5},
Yu.B. Samsonenko^{1,2}, A.I. Khrebtov¹, R.R. Reznik^{1,2,5},
A.D. Bouravleuv^{1,2}, G.E. Cirlin^{1,2,5}

¹ St.Petersburg Academic University,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

² Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
190103 St.Petersburg, Russia

³ St.Petersburg State University,
199034 St.Petersburg, Russia

⁴ Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University,
195251 St.Petersburg, Russia

⁵ ITMO University,
197101 St.Petersburg, Russia

Abstract In this paper we present a theoretical and experimental description of the synthesis of nanowires GaP by molecular beam epitaxy on Si(111) substrates using gold as a catalyst. The growth parameters were changed briefly during the synthesis of nanowires in order to study the possibility of creating nanoscale inclusions of various polytypes. It is established that such changes in the ratio of the fluxes of deposited materials and the growth temperature lead to controlled formation of inclusions a few nanometers thick, including a cubic crystal structure.