

Атомная структура нитевидных нанокристаллов GaAs, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии

© И.П. Сошников^{*,**}, Г.Э. Цырлин^{*,**,*}, А.А. Тонких^{*,**,*}, Ю.Б. Самсоненко^{*,**,*}, В.Г. Дубровский^{*,**}, В.М. Устинов^{*,**}, О.М. Горбенко^{***}, D. Litvinov^{****}, D. Gerthsen^{****}

* Научно-образовательный комплекс „Санкт-Петербургский физико-технический научно-образовательный центр Российской академии наук“, 195220 Санкт-Петербург, Россия

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

*** Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, 198103 Санкт-Петербург, Россия

**** Technical University of Karlsruhe, D-76128 Karlsruhe, Germany

E-mail: ipsosh@beam.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2004 г.)

Проведено исследование структурных свойств нитевидных нанокристаллов GaAs и $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Продемонстрировано образование в исследуемых материалах гексагональных структур типа вюрцит и 4H-политип с характерными размерами до 100 nm и более. Сделан вывод о влиянии на образование гексагональной структуры симметрии активационного сплава Au–Ga.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Г.Э.Ц. выражает признательность Alexander von Humboldt Stiftung, А.А.Т. благодарит Deutsche Forschungsgemeinschaft.

В последнее время нитевидные нанокристаллы (ННК) [1] привлекают особое внимание исследователей, что объясняется как свойствами ННК, так и появившимися новыми технологическими возможностями их получения, в частности методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) [2–9]. В качестве наиболее важных свойств объекта [10–17] следует указать высокую прочность, большое отношение высоты к диаметру, квазиоднородность в оптоэлектронных спектрах и др. Уникальные свойства ННК обеспечивают перспективность их применения в таких приборах, как электронные эмиттеры, микрогазоанализаторы и т.д. Хорошо известно, что различные оптоэлектронные и механические свойства нанобъектов сильно зависят от их структуры [6,10–17], которая в свою очередь может определяться методом получения.

Сирс в [18] развил теорию формирования нитевидных кристаллов (НК) вокруг винтовых дислокаций. Однако впоследствии было обнаружено, что НК не содержат винтовых дислокаций [1,19,20]. Поэтому в работах [1,19–21] были предложены диффузионный механизм и механизм „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) формирования НК, не требующие наличия дислокаций в НК, но и не исключающие образования каких-либо дефектов.

Исследования формирования НК на поверхности GaAs проводились в основном методами газотранспортного осаждения [1,10,12–17,20,22–24] в условиях подавления роста основной поверхности. В работах было показано, что в таких условиях реализуется ПЖК-механизм роста НК, для которого характерной является возрастающая зависимость скорости роста НК V от его

поперечного размера D : $V \sim (A - B/D)^2$, где A и B — параметрические константы. Кроме того, в нескольких работах [3–5,25,26] реализован рост НК методом МПЭ, который протекает преимущественно по диффузионному механизму [25,26], отличающемуся поступлением атомов в зону роста ННК (граница между НК и активационной каплей сплава) в результате поверхностной диффузии, что приводит к обратному (убывающему) характеру зависимости скорости роста ННК от поперечного размера. Отметим, что диффузионный механизм образования может реализоваться и при использовании других методов формирования НК [27–29].

При исследованиях методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) структуры НК GaAs, выращенных как с помощью металлоорганической газофазной эпитаксии, так и с помощью МПЭ, отмечалось образование двойников, дефектов упаковки и вюрцитной фазы [1,2,6,24].

Следует отметить, что, несмотря на близость энергий образования [30] (различие составляет менее 0.014 eV/at), формирование вюрцитной фазы в GaAs и твердых растворах AlGaAs является уникальным эффектом. Образование вюрцитной фазы в GaAs при выращивании на неактивированных поверхностях, насколько нам известно, наблюдалось лишь однажды при использовании весьма специфических условий роста [31]. Однако представленные в работах [1,2,6,24] изображения не дают полной уверенности в том, что наблюдаемая область является протяженной вюрцитной фазой, а не результатом множественного дефектообразования. Кроме того, в этих работах не объясняются причины (механизм) образования вюрцитной фазы.

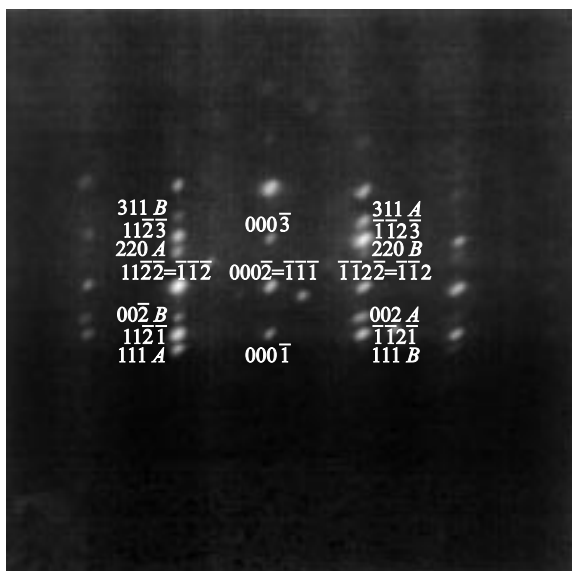


Рис. 1. Картина ДБЭО от поверхности GaAs (111)*B* с массивом НК, полученная в проекции (110).

Поэтому в настоящей работе проводятся исследования структуры ННК GaAs и AlGaAs, выращенных методом МПЭ, с целью выяснения возможных механизмов образования вюрцитной фазы.

Рост ННК $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ проводился по оригинальной методике трехстадийного формирования объектов, предложенной ранее [3–5]. Отметим, что ключевым моментом этой методики является применение метода МПЭ в сочетании с разработанными нами способами формирования мелкодисперсных металлических пленок [3–5]. В качестве подложек использовались пластины арсенида галлия АГЧК-3 с ориентацией поверхности $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})B$ и (100). Предварительный контроль состояния поверхно-

сти и формирования ННК *in situ* осуществлялся методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО).

Исследование структуры ННК проводилось методами ПЭМ на электронном микроскопе CM 200FEG. Подготовка образцов осуществлялась по традиционной методике, включающей механическую обработку и травление ионами Ar^+ с энергией $E = 4 \text{ keV}$ на финальной стадии. Отметим, что для сохранения НК на поверхности склеивание образцов проводилось без сжатия. Анализ изображений выполнялся при помощи специализированной программы DIAnaTEM [32].

Специальные исследования показали, что структуры НК, выращенных на поверхностях (100) и (111)*B*, идентичны. Кроме того, не обнаружено зависимости структуры НК от содержания Al в исследованном диапазоне.

Образование морфологии ансамблей НК $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ и GaAs характеризуется переходом к точечным картинам ДБЭО. Пример такой картины в азимуте (110) приведен на рис. 1. Анализ полученных картин ДБЭО показывает, что они представляют собой комбинацию дифракции на объемных кубическом (сфалерит) и гексагональном (вюрцит и/или политип 4H) кристаллах. Отметим, что картины дифракции показывают наличие двух ориентаций кубической фазы, развернутых относительно друг друга на 180° вокруг оси ННК. Характерное соотношение расстояний между рефлексами, идентифицируемыми для гексагональной фазы, в латеральном и нормальном направлении роста направлением равно 1.90 ± 0.05 . Полученное значение соответствует соотношению межплоскостных расстояний $(001)/(11\bar{2}0)$ в кристаллах $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ и GaAs типа вюрцита и/или политипа 4H.

На рис. 2 приведены примеры электронно-микроскопических изображений поперечного сечения образцов НК с $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ и GaAs, выращенными на поверхности GaAs (111)*B*. Наблюдается несколько типов форм обра-

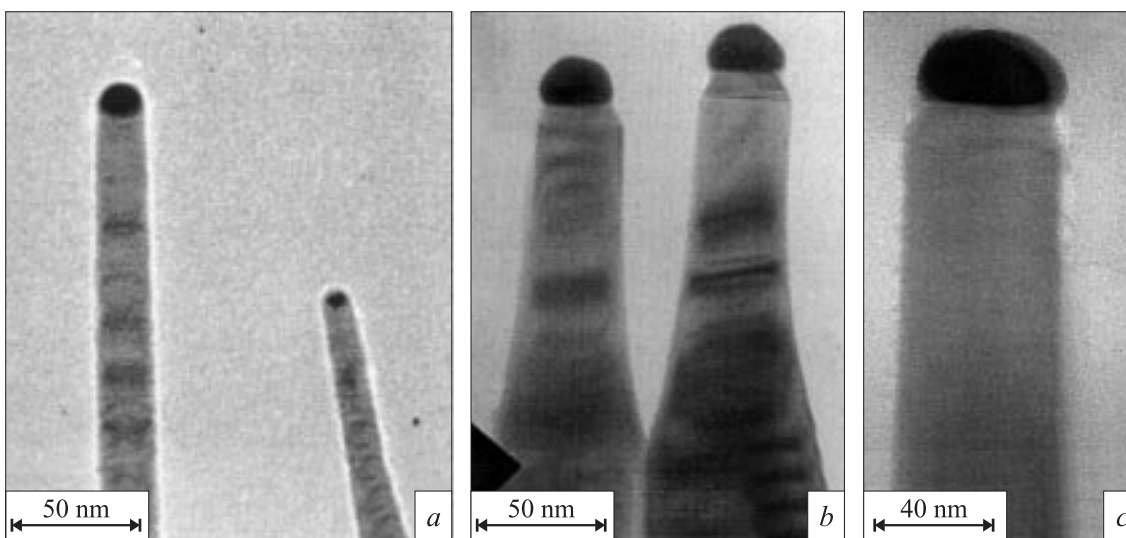


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поперечных сечений (110) НК GaAs, выращенных на поверхности GaAs (111)*B*, с морфологией „призма“ (a), „бутылочное горло/усеченная пирамида“ (b) и „призма/усеченная пирамида“ (c).

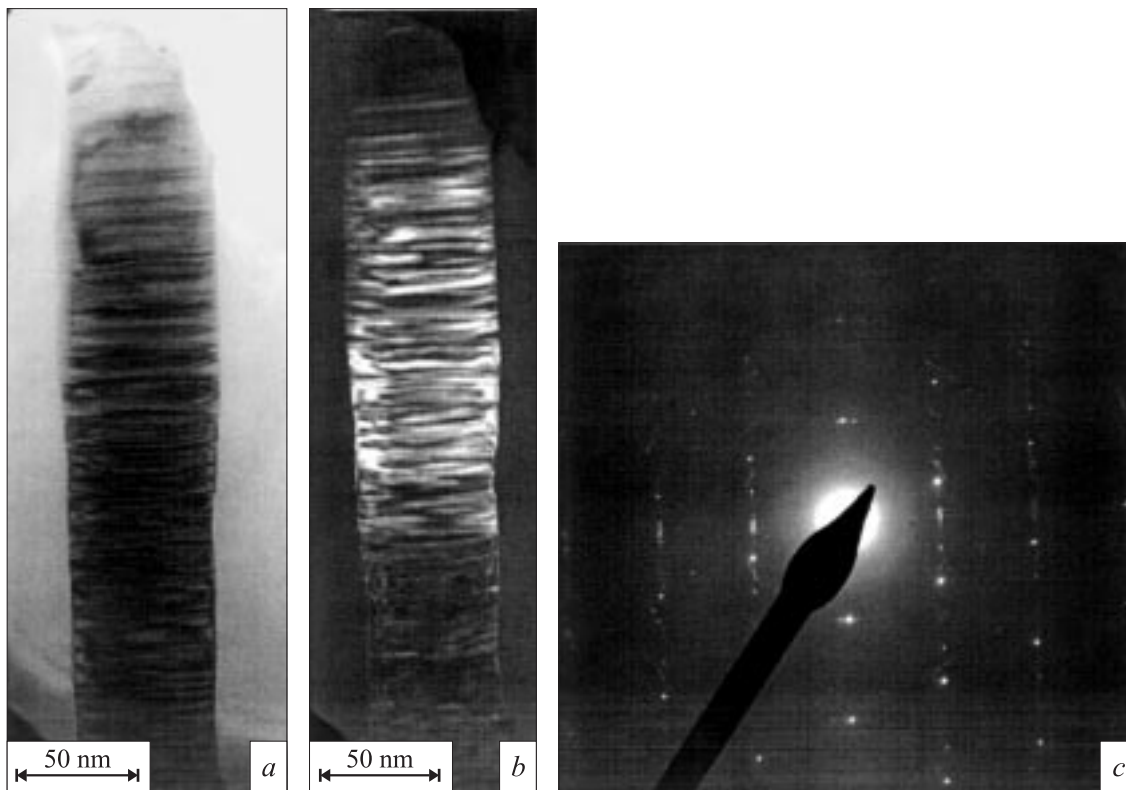


Рис. 3. Светло- (*a*) и темнопольное (*b*) (220) электронно-микроскопические изображения и электронная микродифрактограмма (*c*) участка ННК GaAs с переменной структурой.

зующихся ННК или их комбинаций (рис. 2): призмы (*a*), сужающиеся к вершине в виде „бутылочного горла“ (*b*) и усеченной пирамиды (*c*). Отметим, что размеры всех трех типов формы или их комбинаций могут варьироваться в перекрывающихся пределах и более подробно изучены в других работах [5].

Электронно-микроскопические изображения ННК, полученные в структурно-чувствительных отражениях (220) (рис. 3), показывают, что ННК содержат области с различной кристаллографической структурой. Отметим, что в ряде случаев обнаружено случайно-периодическое изменение структуры, по-видимому аналогичное наблюдавшемуся в [1,2,23,24]. Электронная дифрактограмма от нескольких ННК, которая приведена на рис. 3, *c*, является комбинацией дифракционных картин от областей с различными фазами и ориентацией. В частности, можно выделить рефлексы, характерные для картин дифракции от GaAs (и/или $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$) в направлении (110), развернутых относительно друг друга на 180° вокруг оси ННК. Кроме того, наблюдаются отражения, типичные для двойников. Однако полученные электронные дифрактограммы содержат систему рефлексов, которые не могут быть объяснены в рамках рассеяния на сферическом типе кристалла. Электронная дифрактограмма от выделенной области, приведенная на рис. 3, *c*, получена в направлении, совпадающем с осью зоны (110) для подложки, и содержит рефлексы, расположенные в виде прямоугольной сетки. Соотноше-

ние характерных размеров в направлениях, продольном и поперечном оси ННК, равно 1.92 ± 0.02 . Оценка характерных расстояний дает величины 0.652 и 0.341 nm в продольном и поперечном оси ННК направлениях соответственно. Наблюдаемая картина дифракции имеет вид, характерный для сечения $[1\bar{1}00]$ гексагонального кристалла. Однако появление в электронограмме рефлексов, идентифицируемых как $[0001]$ и $[000\bar{1}]$, свидетельствует об образовании политипной структуры 4H.

Пример высокоразрешающего электронно-микроскопического изображения ННК GaAs, содержащего области с различными фазами, приведен на рис. 4. Высокорастворяющее электронно-микроскопическое изображение выделенной на рис. 4 области также имеет вид, характерный для сечения $[1\bar{1}00]$ гексагонального кристалла (вюрцита и/или политипов 4H). Фурье-образ от изображения имеет такую же структуру, как и на дифрактограмме, и содержит моды, соответствующие рефлексам $[0001]$ и $[000\bar{1}]$. Таким образом, подтверждается сделанный выше вывод о формировании политипов 4H. Оценки межплоскостных расстояний на основе прямого изображения дают величины 0.326 и 0.341 nm для продольного и поперечного направлений соответственно, что отвечает межплоскостным расстояниям (0002) и $(1\bar{1}00)$ для вюрцита GaAs. Аналогичные результаты получены и для НК $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$.

Сопоставление формы и структуры ННК $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ и GaAs (рис. 2) показывает, что при формах ННК в виде

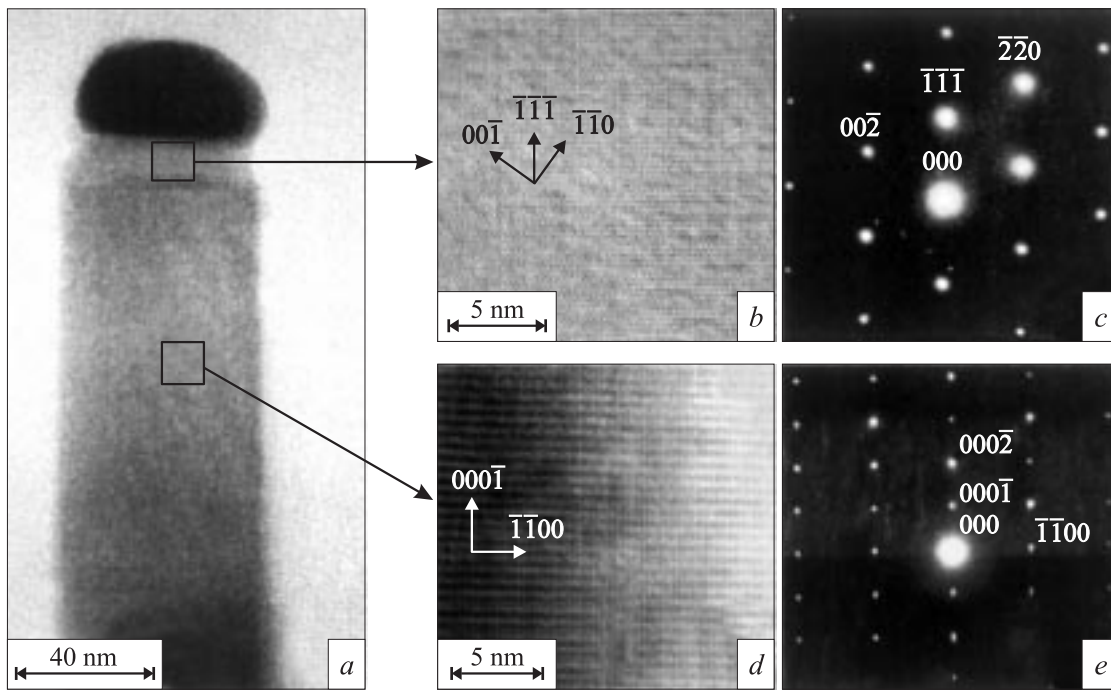


Рис. 4. Высокоразрешающие электронно-микроскопические изображения участков ННК (*a, b, d*) и электронные дифрактограммы (*c, e*) от выделенных областей с кубической (*b, c*) и гексагональной (*d, e*) кристаллической структурой.

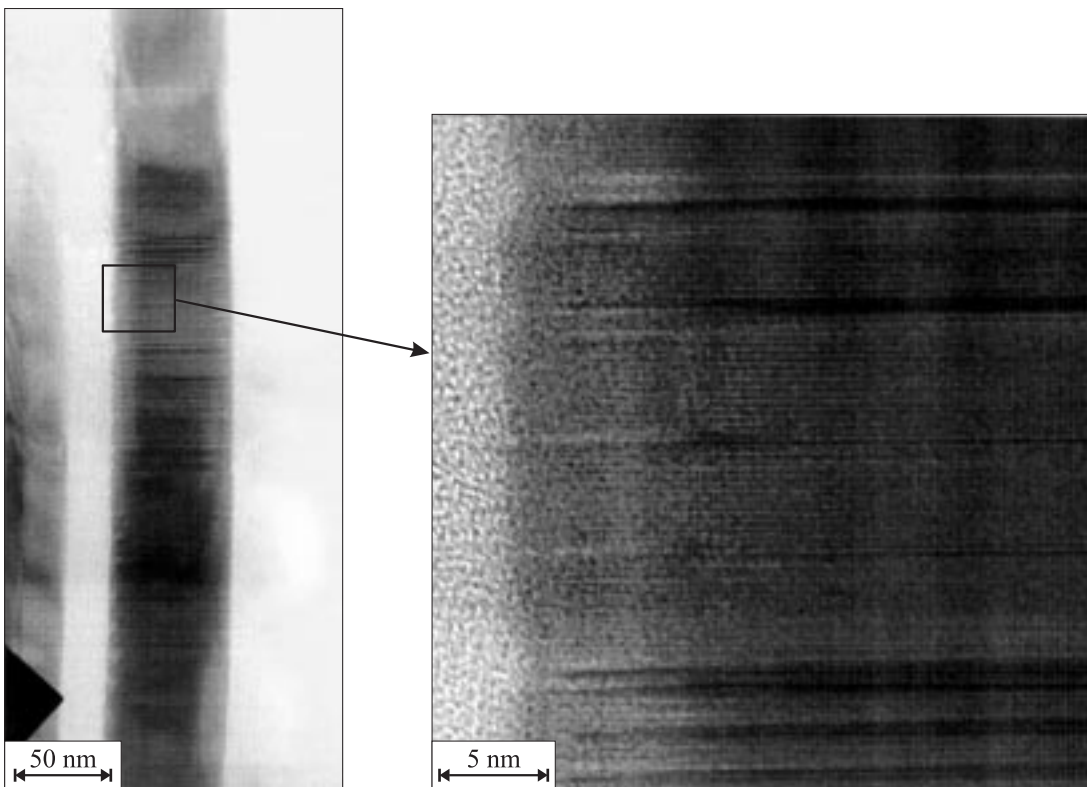


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение участка ННК GaAs с переменной структурой вблизи боковой грани ННК.

„бутылочного горла“ и призмы может наблюдаться как кубическая, так и гексагональная фаза. В то же время при форме ННК в виде усеченной пирамиды происходит образование кубической фазы.

Отметим, что иногда в ННК $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ и GaAs наблюдается квазипериодическая трансформация фаз. Кроме того, имеют место слабые изменения толщины ННК (рис. 5), свидетельствующие о структурных напряжениях.

Наблюдаемые квазипериодические трансформации фаз могут быть объяснены в рамках кинетической теории роста кристаллов, так как латеральный размер ННК составляет величину порядка 10–100 nm, что существенно меньше эффективных размеров зародыша на поверхности при рассматриваемых условиях (~ 1000 nm и более). Поэтому можно предположить, что послойный рост кристаллической фазы на вершине ННК из пересыщенного раствора Au–GaAs идет по механизму одноцентрового зарождения [33]. Это означает, что один зародыш успевает заполнить всю грань до образования следующего зародыша. Следовательно, структура ННК будет латерально однородной в пределах слоя.

В [2,24] было показано, что содержание As в капле-катализаторе очень невысокое. Величина соотношения Ga/Au по оценкам [2,24] может варьироваться в диапазоне от 1 до 15%. Оценка параметра решетки сплава по картинам микродифракции электронов дает величину $4.07 \pm 0.02 \text{ \AA}$, что при сопоставлении с зависимостью содержания раствора от параметра решетки дает величину соотношения Ga/Au ~ 0.1 . В соответствии с фазовой диаграммой [34,35] в рабочей области температуры и состава сплава Au–Ga могут наблюдаться фазы L , α , α' или их комбинация. Отметим, что фаза α (твердый раствор замещения) имеет кубическую симметрию, а перитектическая фаза α' обладает симметрией гексагонального типа $P6_3/mmc$. Флуктуации состава сплава и температуры могут приводить к изменению структуры сплава. Рост GaAs с каплей-катализатором сплава Au–Ga, по-видимому, должен протекать с наследованием симметрии структуры затравки-катализатора. Последнее предположение объясняет возникновение структуры политипа 4H как результат наследования структуры α' -фазы, которая может быть представлена в виде последовательности АВАС... плотноупакованных атомных слоев [34,35]. Такой механизм преобразования фаз объясняет наблюдаемую связь формы ННК и его структуры: снижение содержания Ga в капле-катализаторе ведет к пропорциональному снижению размеров капли и вероятной трансформации фазы в α (кубическая фаза сплава). Поскольку размер верхней части ННК определяется размерами капли, снижение размеров капли будет приводить к соответствующему уменьшению поперечных размеров ННК в процессе роста, а изменение структуры сплава — к изменению кристаллографической структуры наращиваемых слоев ННК.

Обнаруженная квазипериодичность структурных изменений может быть обусловлена изменением пересыщения на поверхности: известно, что пересыщение

на ростовой поверхности связано с эффективным заполнением очередного слоя адатомов [36]. Величина эффективного заполнения при этом изменяется квазипериодическим образом, что связано с образованием следующего слоя адатомов. Следовательно, при диффузионном механизме роста ННК поступление атомов Ga, зависящее от пересыщения на неактивированной поверхности, и как следствие содержание Ga в капле-активаторе роста могут изменяться квазипериодическим образом, что будет приводить к соответствующей трансформации фаз в капле и ННК.

Таким образом, в настоящей работе показано, что при выращивании ННК GaAs и $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ могут формироваться области вюрцитной и политипной фаз с размерами до 100 nm и более. Формирование гексагональной вюрцитной и/или политипной структуры объясняется влиянием структурных трансформаций в капле-катализаторе.

Авторы выражают благодарность В.П. Улину за полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi, K. Ogawa, T. Katsuyama, M. Koguchi, H. Kakibayashi. *J. Appl. Phys.* **74**, 5, 3162 (1993).
- [2] B.J. Ohlsson, M.T. Bjork, M.H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson, L.R. Wallenberg. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 20, 3335 (2001).
- [3] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, G.E. Cirilin, A.A. Tonkikh, Yu.B. Samsonenko, N.V. Sibirev, V.M. Ustinov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 7, R 30 (2004).
- [4] А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, Ю.Б. Самсоненко, И.П. Сошников, В.М. Устинов. *ФТП* **38**, 10, 1239 (2004).
- [5] И.П. Сошников, А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, Ю.Б. Самсоненко, В.М. Устинов. *Письма в ЖТФ* **30**, 18, 28 (2004).
- [6] X. Duan, J. Wang, C.M. Lieber. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 9, 1116 (2000).
- [7] Z.H. Wu, X.Y. Mei, D. Kim, M. Blumin, H.E. Ruda. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 27, 5177 (2002).
- [8] X. Mei, D. Kim, H.E. Ruda. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2, 361 (2002).
- [9] G.W. Picrell, K.L. Chang, J.H. Epple, K.Y. Cheng, K.C. Hsieh. *J. Vac. Sci. Technol.* **B18**, 6, 2611 (2000).
- [10] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара*. Наука, М. (1977). 304 с.
- [11] M.P. Persson, H.Q. Xu. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 7, 1309 (2002).
- [12] M.S. Gudiksen, L.J. Lauhon, J. Wang, D.C. Smith, C.M. Lieber. *Nature* **415**, 6872, 617 (2002).
- [13] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi, H. Kakibayashi. *J. Appl. Phys.* **77**, 2, 447 (1995).
- [14] K. Haraguchi, T. Katsuyama, K. Hiruma. *J. Appl. Phys.* **75**, 8, 4220 (1994).
- [15] Ю.П. Гайдук. *УФН* **142**, 4, 571 (1984).
- [16] С.С. Варшава, П.П. Петров, А.Д. Пыж. *ФТП* **15**, 7, 1451 (1981).
- [17] С.С. Варшава, Г.Н. Михайлова, К.С. Щерба. *ФТП* **14**, 2, 413 (1980).

- [18] G.W. Sears. *Acta Met.* **1**, 453 (1953).
- [19] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.* **4**, 7, 89 (1964).
- [20] Е.И. Гиваргизов. *Кристаллография* **20**, 4, 812 (1975).
- [21] W. Dittmar, K. Neumann. *Z. Elektrochem.* **64**, 297 (1960).
- [22] С.М. Поляков, Е.Н. Лаверко, В.М. Марахонов. *Кристаллография* **15**, 3, 598 (1970).
- [23] M. Koguchi, H. Kakibiyashi, M. Yazawa, K. Hiruma, T. Katsuyama. *Jpn. J. Appl. Phys. (Pt 1)* **31**, 7, 2061 (1992).
- [24] A.I. Person, M.W. Larsson, S. Stenstroem, B.J. Ohlson, L. Samuelson, L.R. Wallenberg. *Nature Mater.* **3**, 10, 677 (2004).
- [25] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, A.A. Tonkikh, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. *Phys. Rev B* **71**, 205 325 (2005).
- [26] L. Schubert, P. Werner, N.D. Zakharov, C. Gerth, F.M. Kolb, L. Long, U. Goesele, T.Y. Tan. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 24, 4968 (2004).
- [27] И.П. Сошников, А.В. Лунев, М.Э. Гаевский, Л.Г. Роткина, С.И. Нестеров, М.М. Кулагина, В.Т. Барченко, И.П. Калмыкова, А.А. Ефимов, О.М. Горбенко. *ЖТФ* **71**, 7, 106 (2001).
- [28] I.P. Soshnikov, A.V. Lunev, M.E. Gaevski, L.G. Rotkina, N.A. Bert. *Proc. SPIE Symp. on Microlithography* **3048**, 404 (1997).
- [29] J.B. Malherbe. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **19**, 3, 127 (1994).
- [30] S. Froyen, M. Cohen. *Phys. Rev. B* **28**, 6, 3258 (1983).
- [31] Р.Н. Кютт, В.П. Улин, А.А. Дышеков, Ю.П. Хапачев. *ЖТФ* **66**, 12, 39 (1996).
- [32] И.П. Сошников, О.М. Горбенко, А.О. Голубок, Н.Н. Леденцов. *ФТП* **35**, 4, 361 (2001).
- [33] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *Phys. Rev. E* **70**, 031 604 (2004).
- [34] *Phase Diagrams of Binary Gold Alloys. Monograph Series on Alloy Phase Diagrams / Eds H. Okamoto, T.B. Massalski. American. Soc. for Metals. Metals Park, Ohio (1987). 369 p.*
- [35] C.J. Cooke, W. Hume-Rothery. *J. Less-Common Met.* **10**, 1, 42 (1966).
- [36] V.G. Dubrovskii. *Phys. Stat. Sol. (b)* **171**, 3, 345 (1992).