

УДК 621.315.592

XXV Международный симпозиум „Нанозфизика и наноэлектроника“,  
Нижний Новгород, 9–12 марта 2021 г.

## Формирование гексагональной фазы германия на поверхности нитевидных нанокристаллов AlGaAs методом молекулярно-пучковой эпитаксии

© И.В. Илькив<sup>1,2</sup>, К.П. Котляр<sup>2</sup>, Д.А. Кириленко<sup>3</sup>, А.В. Осипов<sup>4</sup>, И.П. Сошников<sup>1,3</sup>,  
А.Н. Терпицкий<sup>1</sup>, Г.Э. Цырлин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова  
Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Институт проблем машиноведения Российской академии наук,  
199178 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: fiskerr@yandex.com

Поступила в Редакцию 9 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2021 г.

Принята к публикации 19 апреля 2021 г.

Представлены экспериментальные результаты исследований по осаждению германия Ge на поверхность нитевидных нанокристаллов AlGaAs. С применением спектроскопии комбинационного рассеяния света обнаружено формирование как кубической, так и гексагональной фаз Ge. Показано, что тонкие слои германия в гексагональной фазе преимущественно формируются на боковых поверхностях вюрцитных нитевидных нанокристаллов в результате наследования кристаллической структуры.

**Ключевые слова:** нитевидные нанокристаллы, германий, молекулярно-пучковая эпитаксия, полупроводники, гетероструктуры.

DOI: 10.21883/FTPR.2021.08.51125.01

### 1. Введение

Полупроводниковые наноструктуры на основе германия (Ge) с гексагональной кристаллической структурой (лонсдейлит) уже несколько десятилетий привлекают неослабевающее внимание. Значительный интерес обусловлен тем, что в отличие от объемного алмазоподобного (кубического) Ge лонсдейлит характеризуется прямозонной энергетической структурой [1]. Благодаря этому наноструктуры на основе такого материала могут демонстрировать эффективную излучательную способность [2], что открывает широкие перспективы их использования для создания светоизлучателей, фотодетекторов и т. п.

Существующие подходы, обычно применяемые для получения структур на основе гексагонального Ge, базируются на рекристаллизации аморфных пленок при термическом отжиге и (или) пластической деформации под высоким давлением, лазерной абляции, ионной имплантации [3–8]. Как правило, таким способом могут быть

получены лишь самоорганизованные кластеры. В связи с этим значительный интерес представляет синтез наноструктур на основе гексагонального Ge прямыми и контролируемыми методами. Так, например, один из многообещающих подходов основан на эпитаксиальном росте на темплейтах, в качестве которых могут использоваться нитевидные нанокристаллы (ННК), формирующиеся в гексагональной фазе [9].

Настоящая работа посвящена изучению возможности получения слоев Ge в гексагональной фазе на поверхности ННК AlGaAs с помощью метода молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ).

### 2. Экспериментальные методы

Синтез наноструктур осуществлялся с применением установки МПЭ Riber Compact 21 EB200, оборудованной эффузионными источниками для роста полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, а также источником испарения германия

электронным лучом. Это, в свою очередь, позволило сформировать гетероструктурные ННК AlGaAs/Ge в едином технологическом цикле. Первоначально были синтезированы массивы ННК  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с номинальным содержанием Al  $x = 0.3$  на Si-подложках с кристаллографической ориентацией (111). Рост ННК осуществлялся при температуре подложки  $500^\circ\text{C}$  с использованием в качестве катализатора роста золотых капель, сформированных методом осаждения тонкой пленки металла на нагретую поверхность подложки [10]. Далее температура подложки опускалась до  $340^\circ\text{C}$  и выполнялось осаждение Ge со скоростью  $\sim 0.2 \text{ \AA}/\text{c}$  в течение 20 мин. По завершении роста образцы с массивами ННК охлаждались до комнатной температуры и выгружались для исследования морфологических свойств методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследование оптических свойств было выполнено методом спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния. Рамановские спектры были получены в геометрии обратного рассеяния с использованием микроскопа Witec Alpha 300R при комнатной температуре. Для возбуждения использовалось излучение Nd:YAG-лазера с удвоенной частотой, длина волны 532 нм. Изучение структурных особенностей ННК было выполнено с применением просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для этого использовался электронный микроскоп Jeol JEM-2100F, работающий при напряжении ускоряющего поля 200 кВ (разрешение по точкам 0.19 нм, разрешение по линиям 0.11 нм).

### 3. Результаты и обсуждение

Как уже было сказано, в качестве темплейтов в настоящей работе использовались массивы вюрцитных ННК AlGaAs. Это обусловлено тем, что соединение  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , как и GaAs, хорошо согласовано по постоянной решетки с германием. Однако технология получения вюрцитных ННК AlGaAs является более простой по сравнению с ННК GaAs, в которых зачастую наблюдается формирование политипов [11]. На рис. 1 представлено РЭМ-изображение массива ННК AlGaAs до осаждения Ge. Синтезированные ННК имели вертикальную ориентацию, карандашевидную форму и характерный для ННК AlGaAs заостренный конец [12]. Их длина составляла  $\sim 2.4 \text{ мкм}$ , а средний диаметр был равен 50 нм. В свою очередь следует отметить, что после осаждения Ge размеры ННК изменялись незначительно.

Рамановский спектр покрытых Ge ННК AlGaAs показан на рис. 2. Помимо пиков, связанных с GaAs и AlAs, в спектре имеются два пика, отвечающие Ge, а именно при  $200$  и  $300 \text{ см}^{-1}$ . Пик при  $300 \text{ см}^{-1}$  может относиться как к кубической, так и гексагональной фазам Ge [13,14]. При этом в зависимости от симметрии политипа пик может расщепляться на несколько пиков или немного смещаться. В свою очередь пик при  $200 \text{ см}^{-1}$  не свойствен кубической фазе Ge и может быть обусловлен

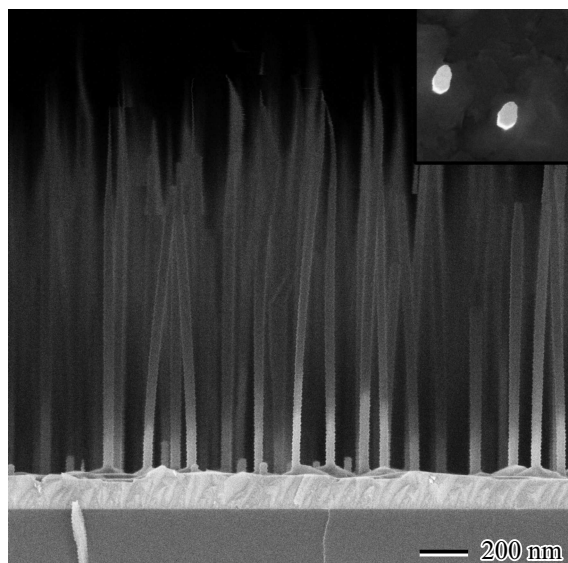


Рис. 1. РЭМ-изображение поперечного сечения массива ННК AlGaAs. На вставке — одиночные ННК (вид сверху).

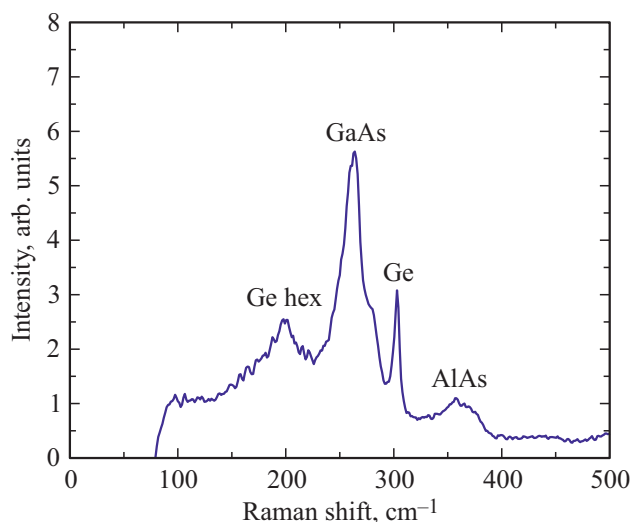
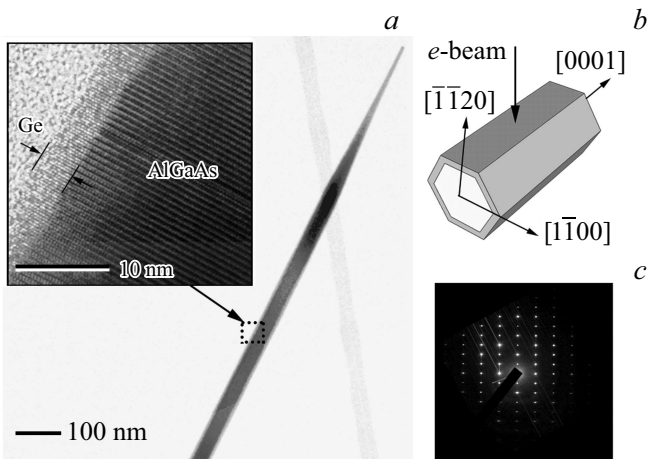


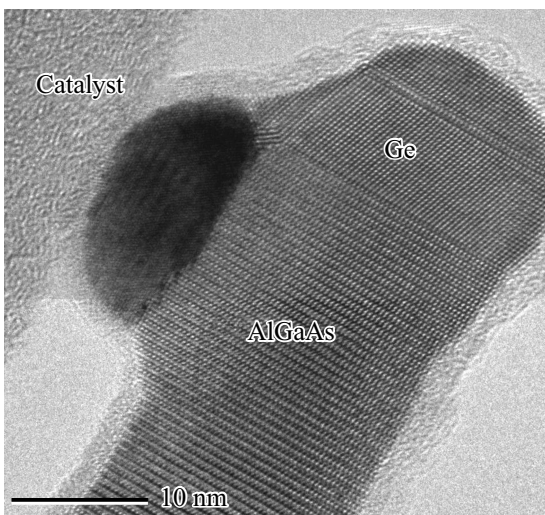
Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света массивов ННК AlGaAs/Ge. Пик при  $200 \text{ см}^{-1}$  обусловлен гексагональной фазой Ge.

гексагональными фазами Ge. Более того, он ранее уже наблюдался в поликристаллических слоях Ge, сформированных методом наноиндентирования [3]. Следует также отметить, что пик при  $200 \text{ см}^{-1}$  был детектирован только в областях месторасположения ННК AlGaAs/Ge.

Структурный анализ образцов был проведен с помощью ПЭМ. Для этого одиночные ННК были механически отделены от подложки и перенесены на медную сетку, покрытую углеродной пленкой. На рис. 3, а представлено типичное ПЭМ-изображение лежащего на боковой грани ННК AlGaAs/Ge, как показано это на рис. 3, б. При этом электронный пучок падает нормально на боковую грань лежащего ННК, а ось зоны



**Рис. 3.** *a* — ПЭМ-изображение одиночного ННК AlGaAs/Ge, на вставке — ПЭМ-изображение высокого разрешения приповерхностной области ННК; *b* — геометрия ПЭМ-исследований одиночных ННК; *c* — картина микродифракции от приповерхностной области слоя Ge.



**Рис. 4.** ПЭМ-изображение высокого разрешения вершины ННК AlGaAs после осаждения Ge при температуре 360°C.

гексагональных кристаллов ориентирована вдоль  $[\bar{1}\bar{1}20]$ , что позволяет однозначно идентифицировать гексагональную и кубическую структуру кристалла. В таком случае видно, что ННК AlGaAs обладает практически свободной от перемены фаз гексагональной кристаллической структурой. Анализ ПЭМ-изображений высокого разрешения показал, что на боковых гранях ННК  $(\bar{1}\bar{1}20)$  сформировался слой Ge толщиной  $\sim 3$  нм, обладающий гексагональной кристаллической структурой. Этот факт также подтверждался снимками микродифракции, полученными от приповерхностной области ННК (рис. 3, *c*). Таким образом, можно однозначно утверждать, что в процессе роста Ge наследует кристаллическую структуру ННК AlGaAs.

Изучение вершин ННК AlGaAs позволило установить, что под каплей катализатора также возможен рост Ge. Однако в этом случае формирование Ge происходит в кубической фазе. По-видимому, рост Ge происходил в рамках механизма роста „пар–жидкость–кристалл“ [15]. Для изучения особенностей формирования Ge под каплей катализатора была выращена серия образцов с температурой подложки при осаждении Ge в диапазоне 320–450°C. Установлено, что рост Ge под каплей может происходить при температурах 360–450°C, т.е. при температурах выше температуры эвтектики золота и германия. При этом для некоторых ННК наблюдалось сваливание каплей катализатора на одно из боковых ребер ННК AlGaAs (рис. 4). Изучение вершин методом ПЭМ показало, что сваливание происходило в случае роста ННК с помощью каплей катализаторов, диаметр которых был  $> 10$  нм. В свою очередь в диапазоне температур 300–360°C рост Ge под каплей был существенно подавлен.

Таким образом, управление температурой подложки позволяет контролировать направление роста Ge на поверхности ННК AlGaAs и его кристаллическую структуру. При этом возможность эпитаксиального роста тонких слоев гексагонального Ge открывает широкие возможности для создания новых светоизлучателей, а также для получения гетероструктур нового типа, как, например, квантовых ям Ge в обкладках AlGaAs.

## 4. Заключение

В работе показана возможность управляемого эпитаксиального синтеза гексагонального Ge на боковых поверхностях ННК AlGaAs методом МПЭ. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что Ge формируется как в кубической, так и в гексагональной фазах. С помощью ПЭМ показано, что тонкий слой Ge в гексагональной фазе преимущественно формируется на боковых гранях  $(\bar{1}\bar{1}20)$  ННК AlGaAs, а на вершине ННК происходит рост Ge в кубической фазе.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (0791-2020-0003). А.В. Осипов выполнял свою часть работы в рамках государственного задания ФГУП ИПМаш РАН № АААА-А18-118012790011-3. ПЭМ-измерения проведены с использованием оборудования Федерального центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Министерством образования и науки России (RFMEFI62119X0021).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] C. Rödl, J. Furthmüller, J.R. Suckert, V. Armuzza, F. Bechstedt, S. Botti. *Phys. Rev. Mater.*, **3** (3), 034602 (2019).
- [2] E.T.M. Faradaly, A. Dijkstra, J.R. Suckert J.R., D. Ziss, M.A.J. van Tilburg, C. Mao, Y. Ren, V.T. van Lange, K. Korzun, S. Kölling, M.A. Verheijen, D. Busse, C. Rödl, J. Furthmüller, F. Bechstedt, J. Stangl, J.J. Finley, S. Botti, J.E.M. Haverkort, E.P.A.M. Bakkers. *Nature*, **580** (7802), 205 (2020).
- [3] G. Dushaq, A. Nayfeh, M. Rasras. *Sci. Rep.*, **9** (1), 1 (2019).
- [4] Y. Zhang, Z. Iqbal, S. Vijayalakshmi, S. Qadri, H. Grebel. *Solid State Commun.*, **115** (12), 657 (2000).
- [5] N. Jeon, S.A. Dayeh, L.J. Lauhon. *Nano Lett.*, **13** (8), 3947 (2013).
- [6] Z.W. Xu, A.H.W. Ngan. *Phil. Mag. Lett.*, **84** (11), 719 (2004).
- [7] L. Vincent, G. Patriarche, G. Hallais, C. Renard, C. Gardés, D. Troadec, D. Bouchier. *Nano Lett.*, **14** (8), 4836 (2014).
- [8] M. Okugawa, R. Nakamura, M. Ishimaru, H. Yasuda, H. Numakura. *J. Appl. Phys.*, **120** (13), 134308 (2016).
- [9] H.I.T. Hauge, S. Conesa-Boj, M.A. Verheijen, S. Koelling, E.P. Bakkers. *Nano Lett.*, **17** (1), 85 (2017).
- [10] I.V. Ilkiv, K.P. Kotlyar, D.A. Kirilenko, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, P.A. Alekseev, A.D. Bouravleuv, G.E. Cirlin. *J. Phys. Conf. Ser.*, **1124** (2), 022043 (2018).
- [11] E.K. Mårtensson, S. Lehmann, K.A. Dick, J. Johansson. *Nano Lett.*, **19** (2), 1197 (2019).
- [12] G.E. Cirlin, R.R. Reznik, I.V. Shtrom, A.I. Khrebtov, I.P. Soshnikov, S.A. Kukushkin, L. Leandro, T. Kasam, N. Akopian. *J. Phys. Appl. Phys.*, **50** (48), 484003 (2017).
- [13] C. Fasolato, M. De Luca, D. Djomani, L. Vincent, C. Renard, G. Di Iorio, V. Paillard, M. Amato, R. Rurali, I. Zardo. *Nano Lett.*, **18** (11), 7075 (2018).
- [14] D. De Matteis, M. De Luca, E.M. Fadaly, M.A. Verheijen, M. López-Suárez, R. Rurali, E.P.A.M. Bakkers, I. Zardo. *ACS Nano*, **14** (6), 6845 (2020).
- [15] V.G. Dubrovskii, Y.Y. Hervieu. *J. Cryst. Growth*, **401**, 431 (2014).

Редактор Л.В. Шаронова

## Formation of hexagonal germanium on AlGaAs nanowire surfaces by molecular beam epitaxy

I.V. Ilkiv<sup>1,2</sup>, K.P. Kotlyar<sup>1,2</sup>, D.A. Kirilenko<sup>3</sup>,  
A.V. Osipov<sup>4</sup>, I.P. Soshnikov<sup>1,3</sup>,  
A.N. Terpitsky<sup>1</sup>, G.E. Cirlin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Alferov University,

194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> St. Petersburg State University,

199034 St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

<sup>4</sup> Institute of Problems of Mechanical Engineering,

Russian Academy of Sciences,

199178 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Experimental results of studying the germanium deposition on the surface of AlGaAs nanowires are presented. The formation of both cubic and hexagonal Ge phases was revealed using Raman spectroscopy. The inheritance of the crystal structure during the growth of thin germanium layers on the lateral surfaces of wurtzite nanowires was shown.