

08.1;08.2

Рост нанотрубок и нитевидных нанокристаллов GaN с катализатором Au–Ni

© Н.В. Сибирев^{1,2}, Н. Huang³, Е.В. Убийвовк^{1,2}, Р. Lv³, D. Zhao³, Q. Guang³, Ю.С. Бердников²,
Х. Yan⁴, А.А. Корякин², И.В. Штром^{1,5}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

³ Dalian University of Technology, Dalian, China

⁴ Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing, China

⁵ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sibirev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 27 ноября 2018 г.

Принято к публикации 28 ноября 2018 г.

Массив нитевидных нанокристаллов и нанотрубок GaN был выращен методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений с использованием в качестве катализатора золото-никелевой пленки. Дано объяснение одновременного формирования нанотрубок и нитевидных нанокристаллов в одном процессе в присутствии золото-никелевых катализаторов разного состава. Показано, что нанотрубки растут в присутствии твердой частицы катализатора, а нитевидные нанокристаллы — по классическому механизму пар–жидкость–кристалл. Оптоэлектронные свойства нанотрубок и нитевидных нанокристаллов исследованы методами фото- и катодоллюминесценции.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.04.47336.17608

Твердые растворы нитридов третьей группы являются основой для производства полупроводниковых светоизлучающих и поглощающих устройств в широкой области спектра, включающей видимый и ультрафиолетовый диапазоны [1,2]. Особенности геометрии нитевидных нанокристаллов (ННК) и нанотрубок (НТ) позволяют интегрировать сильно различающиеся по параметру решетки материалы, в частности нитриды с кремнием [2–5]. Вместе это обуславливает растущий интерес к исследованию процессов формирования нитридных ННК и НТ [2,4–7].

В наших экспериментах ННК и НТ GaN были выращены методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений в горизонтальном реакторе с холодными стенками. На сапфировую подложку, покрытую слоем GaN толщиной 3 мкм, напылялось 2 нм Ni и 2 нм Au методом магнетронного осаждения. Далее полученная пленка отжигалась в течение 10 с при температуре 850 °С для формирования частиц катализатора. Затем подложка охлаждалась до температуры 750 °С и включались потоки прекурсоров галлия и азота. Источником галлия был поток триметилгаллия 2 sccm, источником азота — поток аммиака 40 sccm. Подробнее процедура роста описана в [7].

Выращенный образец с ансамблем ННК GaN был исследован методами катодоллюминесценции (КЛ) и фотоллюминесценции (ФЛ). Результаты измерений представлены на рис. 1. Спектр ФЛ был измерен при температуре 10 К при возбуждении He–Cd-лазером

($\lambda = 325$ nm). На спектре ФЛ хорошо видны три полосы: I_A — 3.47 eV, I_B — 3.44 eV, I_C — 3.27 eV. Полосы I_A и I_C хорошо известны для объемного GaN [1,8]. Полоса I_A соответствует экситону, связанному на нейтральном доноре [1,6,8]. Полоса I_C может быть обусловлена донорно-акцепторными парами [1,8] или вставками метастабильной кубической фазы (β -GaN) в ННК [1,2]. Пик при 3.44 eV — полоса I_B — наблюдался при росте ННК GaN с Ni-катализатором и может быть объяснен возникновением связанного экситона на нейтральном акцепторе [9]. Возможными акцепторами могут быть Ni, вакансия Ga или C [8].

Спектры КЛ были измерены на одиночных ННК с использованием установки Gatan MonoCL3+. Яркость сигнала для различных наноструктур различается в 200 раз (рис. 1, b). Были проведены исследования ярких и тусклых наноструктур методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Zeiss Libra 200FE. ПЭМ-изображения ярких и тусклых ННК представлены на рис. 2. Можно видеть, что яркие ННК содержат полость внутри, т.е. являются не ННК, а НТ. Детальное исследование ПЭМ-изображений НТ позволило обнаружить частицы катализатора, упавшие внутрь НТ (рис. 2, d). Состав упавших частиц был исследован методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Соотношение материалов катализатора Ni/Au в частичках, упавших внутрь НТ, существенно отличается от исходного состава пленки. Если в исходной пленке количество Au и Ni было примерно одинаковым, то частицы, упавшие внутрь НТ, были

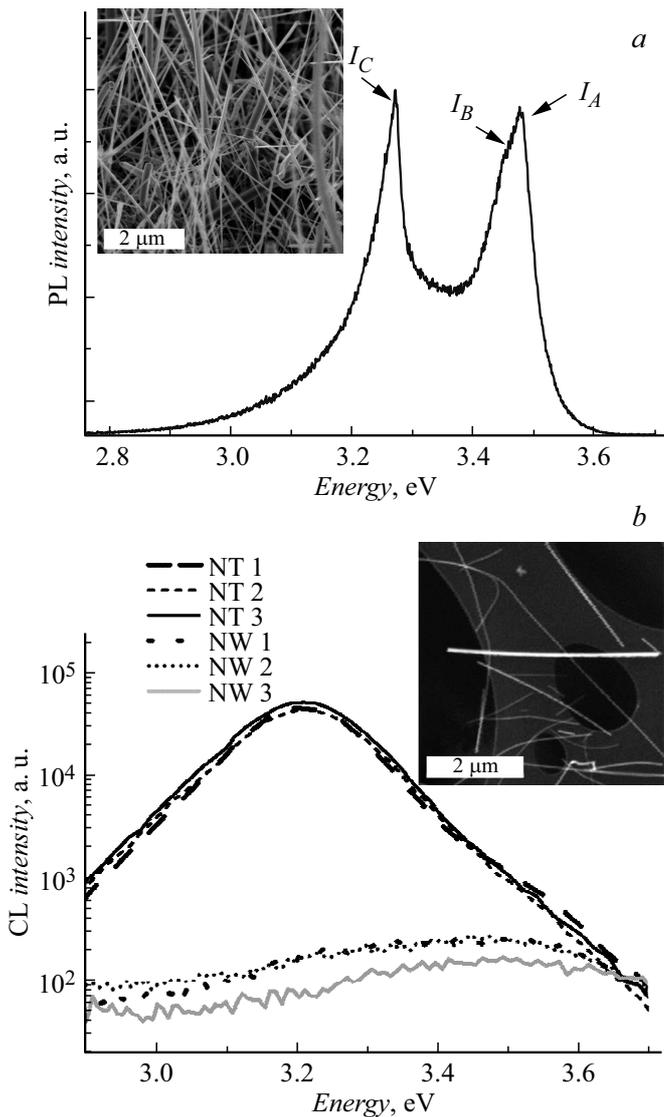


Рис. 1. *a* — спектр ФЛ для ансамбля ННК GaN. На вставке — изображение ансамбля, полученное методом растровой электронной микроскопии. *b* — спектры КЛ одиночных НТ GaN (отмечены буквами NT) и одиночных ННК GaN (отмечены буквами NW). На вставке — изображение одиночных ННК и НТ, полученное методом сканирующей туннельной микроскопии.

сильно обогащены Ni. Измеренное отношение Ni/Au в частицах, упавших внутрь НТ, менялось от 3 до 9. Это позволяет утверждать, что состав катализатора, в присутствии которого росли ННК и НТ, различается.

Отжиг золото-никелевой пленки даже при более низких температурах приводит к активной взаимодиффузии атомов Ni и Au [10]. Поскольку скорость диффузии атомов Ni в Au намного выше, чем скорость обратного потока, происходит распад пленки на отдельные частицы [10]. Фазовая диаграмма Au–Ni содержит область несмешивания с критической точкой 810.3°C: 71% Ni, 29% Au [10,11]. Температура отжига в нашем случае

выше этой точки, однако кластеризация пленки Au–Ni происходит и выше указанной температуры [10]. Рост же ННК и НТ происходил при более низких температурах. Как следствие, малая часть островков, сформировавшихся при отжиге пленки и ее последующем охлаждении, должна была получиться обогащенной Ni (доля Ni более 75%), в то же время в подавляющем большинстве островков доля Au стала больше 50%. Исследование наночастиц катализатора на вершинах ННК и НТ — как упавших в НТ, так и на поверхности подложки — подтверждает это предположение. Все исследованные наночастицы, упавшие внутрь НТ, имели отношение Ni/Au больше 3. Большинство наночастиц, упавших на подложку, имело малое содержание Ni с отношением Ni/Au меньше 1. На вершине ННК наблюдались как Au-обогащенные частицы (отношение Ni/Au меньше 1), так и Ni-обогащенные частицы (отношение Ni/Au больше 3). Никелевые частицы при взаимодействии с GaN образуют твердые соединения Ni с Ga [6,7,12,13]. Напротив, золото при температуре 750°C растворяется в Ga [3,11] и образует капли [3].

Формирование жидких капель приводит к росту ННК по хорошо известному механизму пар–жидкость–кристалл [3,5,12,14]. Так как капля все время смачивает верхнюю фасетку ННК, возникновение полости в центре невозможно, и образуются цельные ННК. Рост с твердыми частицами катализатора тоже может приводить к формированию ННК, но по механизму пар–кристалл–кристалл [12,13]. Вследствие того что диффузия в этом случае идет не по всему объему катализатора, а только по поверхности кристалла [5,6], вместо ННК могут образовываться НТ [5], так как потоки галлия и азота по поверхности будут быстро уменьшаться от края к центру.

При росте ННК или НТ по механизму пар–кристалл–кристалл обычно считается, что диаметр ННК или НТ примерно равен диаметру частицы катализатора [3,14]. Обнаруженные нами частицы катализатора после окончания роста имели диаметр около 40 nm, тогда как внешний диаметр НТ составлял 100 nm, а внутренний диаметр НТ — 30 nm. По-видимому, это означает, что во время роста частицы катализатора содержали много Ga, который при охлаждении встроился в НТ. При этом во время роста твердая никелевая частица была покрыта слоем жидкого Ga — примерно так же, как твердая частица в капле катализатора в *in situ* экспериментах лаборатории ИВМ [14]. Поскольку в некоторых НТ (рис. 2, *c*) было обнаружено несколько наночастиц, провалившихся внутрь, возможно, что частица катализатора содержала несколько твердых наночастиц во время роста.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность одновременного синтеза ННК и НТ GaN в одном ростовом процессе. Предложено объяснение данного явления: НТ формируются с использованием твердых частиц катализатора, тогда как ННК растут из жидких

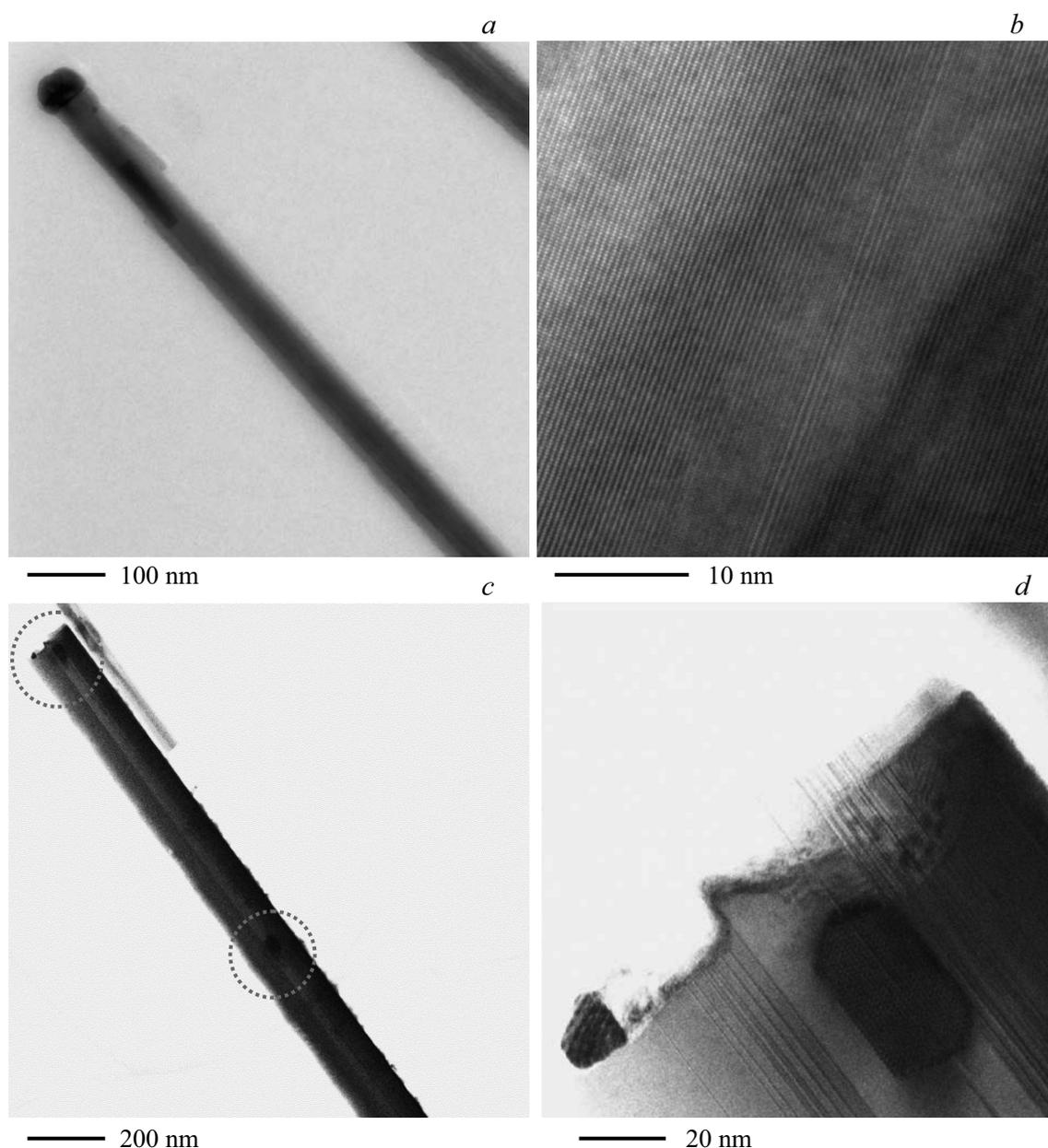


Рис. 2. *a* — изображение ННК, полученное методом просвечивающей растровой электронной микроскопии; *b* — увеличенное изображение участка ННК, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения; *c* — изображение НТ, полученное методом просвечивающей растровой электронной микроскопии, кружками отмечены наночастицы катализатора, упавшие внутрь НТ; *d* — увеличенное изображение верхней части НТ с частицей катализатора, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

капель. Были измерены спектры ФЛ и КЛ полученных наноструктур. Сигнал от НТ оказался более чем в 200 раз ярче по сравнению с таковым от ННК.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке СПбГУ (грант 11.37.210.2016) и РФФИ (гранты 17-52-51196 и 18-32-00942). ПЭМ-, КЛ- и EDX-исследования выполнены на оборудовании Междисциплинарного ресурсного центра СПбГУ по направлению „Нанотехнологии“.

Список литературы

- [1] *Orton J.W., Foxon C.T.* // Rep. Prog. Phys. 1998. V. 61. N 1. P. 1–75.
- [2] *Zhao S., Connie A.T., Dastjerdi M.H.T., Kong X.H., Wang Q., Djavid M., Sadaf S., Liu X.D., Shih I., Guo H., Mi Z.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. N 1. P. 8332.
- [3] *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 16. С. 41–50.

- [4] Fernández-Garrido S., Kaganer V.M., Sabelfeld K.K., Gotschke T., Grandal J., Calleja E., Geelhaar L., Brandt O. // *Nano Lett.* 2013. V. 13. N 7. P. 3274–3280.
- [5] Bolshakov A.D., Mozharov A.M., Sapunov G.A., Shtrom I.V., Sibirev N.V., Fedorov V.V., Ubyivovk E.V., Tchernycheva M., Cirlin G.E., Mukhin I.S. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. V. 9. N 1. P. 146–154.
- [6] Purushothaman V., Jeganathan K. // *J. Nanopart. Res.* 2013. V. 15. N 8. P. 1785.
- [7] Zong Y., Huang H., Song W., Lv R., Zhao D., Liu Z., Guang Q., Guo J., Tang Z. // *Cryst. Res. Technol.* 2016. V. 51. N 12. P. 757–761.
- [8] Yoo J., Hong Y.-J., An S.J., Yi G.-C., Chon B., Joo T., Kim J.-W., Lee J.-S. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. N 4. P. 043124.
- [9] Monemar B. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. V. 13. N 32. P. 7011–7026.
- [10] Wu T.B., Cohen J.B. // *Acta Met.* 1983. V. 31. N 11. P. 1929–1935.
- [11] Gschneider K.A., Jr., Calderwood R.W., Okamoto H., Massalski T.B. // *Phase diagrams of binary gold alloys* / Eds H. Okamoto, T.B. Massalski. Materials Park, OH: ASM International, 1987. P. 191–193.
- [12] Zhou X., Chesin J., Crawford S., Gradečak S. // *Nanotechnology.* 2012. V. 23. N 28. P. 285603.
- [13] Weng X., Burke R.A., Redwing J.M. // *Nanotechnology.* 2009. V. 20. N 8. P. 085610.
- [14] Panciera F., Chou Y.C., Reuter M.C., Zakharov D., Stach E.A., Hofmann S., Ross F.M. // *Nature Mater.* 2015. V. 14. N 8. P. 820–825.