

XXIV Международный симпозиум „Нанofизика и наноэлектроника“,
Нижний Новгород, 10–13 марта 2020 г.

Изменение кристаллической фазы в гетероструктурных Ga(As, P) нитевидных нанокристаллах под воздействием упругих напряжений

© Н.В. Сибирев¹, Ю.С. Бердников², В.Н. Сибирев³

¹ Национальный исследовательский университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский горный университет,
199106 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nicksibirev@itmo.ru

Поступила в Редакцию 15 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 21 апреля 2020 г.

Принята к публикации 21 апреля 2020 г.

Изучено влияние упругих напряжений на кристаллическую фазу Ga(As, P) нитевидных нанокристаллов. Показано, что упругие напряжения могут приводить к устойчивому росту нитевидных нанокристаллов в метастабильной фазе. Описана возможность смены кристаллической фазы внутри GaP нитевидного нанокристалла после появления Ga(AsP)-вставки.

Ключевые слова: нитевидные нанокристаллы, политипизм, фосфид галлия, вюрцит.

DOI: 10.21883/FTR.2020.10.49954.28

1. Введение

Ga(As, P) продолжает оставаться одним из самых активно используемых III–V полупроводников для оптоэлектронных применений [1–4]. Для применений Ga(As, P) ключевым является малое рассогласование решеток GaP с кремнием (менее 1%) [3–5] и наличие прямой запрещенной зоны при концентрациях фосфора менее 45% [5]. Вместе это позволяет создавать бездефектные планарные Ga(As, P)-гетероструктуры на кремнии и, на их основе, оптоэлектронные приборы красного и желтого диапазона [1–3]. Рассогласование решеток GaAs и GaP также не велико, менее 4% [3,5]. Тем не менее даже такое незначительное рассогласование решеток требует создания метаморфных буферных слоев для снятия упругих напряжений между кремниевой подложкой и активной зоной оптоэлектронного прибора.

При этом формирование атомно-гладких гетеропереходов GaAs/GaP возможно в нитевидных нанокристаллах (ННК) [6]. Создание аксиальных гетероструктур в A^{III}B^V ННК облегчает большая площадь боковой поверхности, позволяющая эффективно снимать упругие напряжения на гетерогранице [7]. Наиболее распространенным способом синтеза A^{III}B^V ННК является рост по механизму пар–жидкость–кристалл. В таких процессах создание резких гетеропереходов ограничено растворимостью элементов в капле катализатора [8,9]. И здесь Ga(As, P) показал себя как очень удобный материал. Это объясняется тем, что мышьяк и фосфор плохо

растворяются в большинстве используемых катализаторов роста A^{III}B^V ННК [10]. Поэтому первые аксиальные гетероструктуры с атомно-гладким интерфейсом были продемонстрированы именно для GaAs/GaP [6] и InAs/InP ННК [11].

Практически сразу было обнаружено, что тонкие GaAs и GaP ННК растут в кристаллической фазе вюрцита, в то время как термодинамически стабильной в нормальных условиях является фаза сфалерита [6,12–14]. При этом GaP в стабильной кубической фазе (сфалерит) представляет собой непрямозонный полупроводник, а в метастабильной гексагональной кристаллической фазе (вюрцит) — прямозонный, что позволяет создавать светодиоды зеленого диапазона на основе GaP ННК [4,15].

Достаточно быстро было предложено объяснение причин роста A^{III}B^V ННК в метастабильной фазе вюрцита. В частности, было показано, что поверхностная энергия боковых стенок ННК в фазе вюрцит меньше, чем в стабильной фазе сфалерита [12]. За счет этого при формировании ННК в метастабильной фазе проигрывает в объемной энергии компенсируется выигрышем в поверхностной. Термодинамический расчет показал, что такое объяснение применимо только для тонких ННК диаметром < 20 нм [12,15].

В дальнейших исследованиях, учитывающих кинетику послыогого роста ННК, было показано, что кристаллическая фаза ННК определяется фазой зародыша нового слоя [13], размеры которого заметно меньше диаметра ННК. Это обуславливает рост в метастабильной фазе

более толстых ННК диаметром до 50 нм [14]. Вскоре на основе этого модельного подхода были продемонстрированы возможности управления кристаллической фазой ННК за счет изменения температуры ростового процесса или отношения потоков III и V групп [16–18]. Тем не менее известно, что формирование GaP ННК в метастабильной фазе происходит и при диаметрах ННК > 100 нм [4,19]. Последнее уже не может быть объяснено в рамках модели, учитывающей только кинетику послойного роста.

Помимо этого, в рамках как термодинамической, так и кинетической моделей выбор предпочтительной кристаллической фазы однозначно определяется условиями роста и составом только верхнего монослоя ННК. А значит, экспериментально наблюдаемое формирование разных фаз в длинных сегментах ННК одинакового состава при одних и тех же условиях роста [20,21] не может быть объяснено предложенными раньше моделями. В данной работе предлагается рассмотреть стабилизацию роста ННК в метастабильной фазе за счет упругих напряжений на границе ННК-зародыш нового слоя. Такой подход позволяет объяснить зависимость кристаллической фазы ННК не только от текущего состояния системы, но и от предыстории роста.

2. Теоретическая модель

Известно, что рост в термодинамически стабильной фазе может подавляться за счет упругих напряжений [22,23]. Различие постоянных решеток подложки и осаждаемого материала создает дополнительный упругий барьер для эпитаксиального роста [24–26]. В большинстве случаев упругие напряжения на границе разных материалов приводят к образованию различных дефектов на границе слоев. При этом в ряде случаев удается подобрать постоянную решетки подложки так, чтобы энергетически наиболее выгодным был бы рост осаждаемого материала в метастабильной фазе [26,27].

ННК растут в моноцентрическом режиме и послойно, а кристаллическая фаза каждого нового слоя определяется кристаллической фазой вновь возникшего зародыша. Аналогично росту на рассогласованных подложках, при различии кристаллических фаз зародыша и предыдущих слоев ННК возникает дополнительный упругий барьер для формирования устойчивого зародыша. Величина дополнительного упругого барьера в расчете на пару атомов III и V групп может быть оценена как [25,26,28]

$$W = \varepsilon^2 E \Omega / (1 - \nu), \quad (1)$$

где ε — рассогласование решеток, E — модуль Юнга вдоль оси роста ННК, Ω — объем на пару атомов III и V групп, ν — коэффициент Пуассона. Использование более точных формул для расчета вклада упругих напряжений, как правило, не требуется, так как значения компонентов тензора упругих постоянных для метастабильных фаз пока измерены с большой погрешностью.

Рассогласование решеток в (1) рассчитано по формуле $\varepsilon = (a_{ZB} - \sqrt{2}a_{WZ})/a_{ZB}$. Здесь a_{ZB} — постоянная решетки сфалерита, a_{WZ} — постоянная решетки вюрцита в направлении поперек оптической оси.

Более вероятным считается продолжение роста ННК в кристаллической фазе, соответствующей минимальной энергии формирования устойчивого зародыша нового монослоя. Таким образом, условием устойчивого роста ННК в метастабильной фазе является превосходство величины дополнительного упругого барьера W над разностью энергий образования зародыша стабильной и метастабильной фаз ψ .

В таблице приведены значения упругого барьера для образования стабильной фазы на поверхности метастабильного слоя. Видно, что для GaAs и GaP величина упругого барьера W больше или сопоставима с разностью энергий образования стабильной и метастабильной фаз ψ . А значит, если ННК начал расти в метастабильной фазе, то его рост в этой кристаллической фазе может продолжаться достаточно долго.

3. Обсуждение результатов

Помимо уже упомянутых ранее причин роста ННК в метастабильной фазе (рассогласование решеток подложки и материала ННК и нуклеации на тройной линии) к переброске фазы может привести вставка в ННК сегмента другого состава.

Рассмотрим рост слоя $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ на $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ ННК, с содержанием фосфора в новом слое x , отличающемся от содержания фосфора в предыдущих слоях y . В этом случае для определения кристаллической фазы нового монослоя сравниваются энергии образования новых монослоев с кристаллической структурой вюрцита и сфалерита. Согласно (1), разность энергий образования в расчете на пару III–V атомов может быть рассчитана как

$$G = \frac{\varepsilon_{ZB}^2 E_{ZB} \Omega_{ZB}}{1 - \nu_{ZB}} - \frac{\varepsilon_{WZ}^2 E_{WZ} \Omega_{WZ}}{1 - \nu_{WZ}} - \psi. \quad (2)$$

Положительные значения разности энергий G соответствуют предпочтительному формированию ННК в фазе вюрцита, а отрицательные — сфалерита.

Формулы (1) и (2), с одной стороны, универсальны и применимы для различных методов синтеза (молекулярно-пучковой эпитаксии, газофазного осаждения, магнетронного напыления) и механизмов роста ННК (пар-жидкость–кристалл, пар–кристалл–кристалл, самоиндуцированного роста). С другой стороны, данные формулы учитывают только термодинамические характеристики кристаллических фаз и не включают в себя рассмотрение кинетики роста, приведенное в опубликованных ранее работах [13,14,29].

При рассмотрении кинетики роста кристаллическая фаза ННК определяется активационным барьером нуклеации, который зависит от поверхностной энергии

Значения разности химических потенциалов образования стабильной и метастабильной фаз и барьеров упругих энергий, рассчитанные для GaAs и GaP ННК

Материал	Постоянная решетки, Å		ϵ	Ω , Å ³	$E/(1-\nu)$, ГПа	W , мэВ на III–V пару	ψ , мэВ на III–V пару
	цинковая обманка	вюрцитная					
GaAs	5.65	3.91–3.99	< 2.4%	45	174 [35] 176 [36] 110–180 [5]	< 29	16.6 [12] 24 [37,38]
GaP	5.45	3.76–3.94	< 2.2%	40	206 [35] 200 [39] 135–221 [5]	16.3–26.7	11.5 [12] 18.4 [37,38]

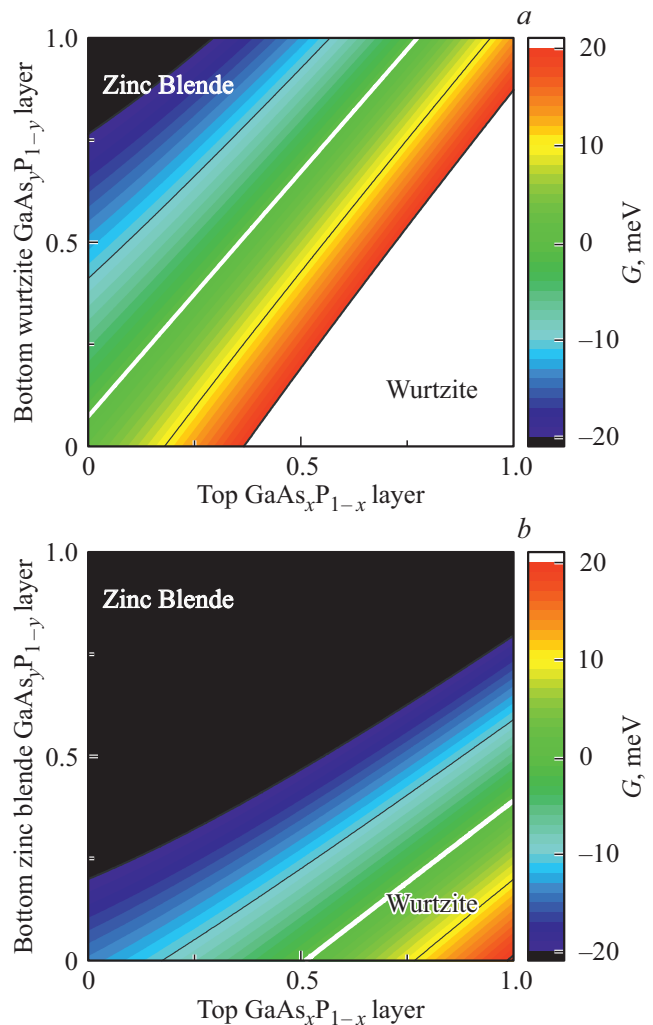
боковых граней и разности химических потенциалов материала в катализаторе и ННК [13,14,29]. Зависимость поверхностной энергии и разности химического потенциала от условий ростового процесса приводит к появлению зависимости кристаллической фазы от температуры роста [18], радиуса ННК или капли катализатора [16], скорости осаждения и отношения потоков III и V групп [17].

Фазе вюрцита соответствует меньшая поверхностная энергия граней, чем фазе сфалерита [12–14]. В ряде случаев это приводит к формированию ННК в фазе вюрцита благодаря тому, что выигрыш в поверхностной энергии зародыша нового слоя оказывается больше проигрыша в объемной энергии [12,13,16,17]. Разница в поверхностной энергии вюрцита и сфалерита не превышает 0.1 эВ на пару [14,29]. Доля поверхностных атомов в типичном зародыше нового слоя составляет ~ 20% [13,14,29]. Вместе это позволяет получить оценку сверху в 20 мэВ для величины G , которую может компенсировать поверхностная энергия.

На рисунке представлены зависимости изменения разницы в энергиях образования G нового монослоя с кристаллической структурой вюрцита и сфалерита в зависимости от состава нового слоя и состава предыдущей части ННК. Для расчетов были использованы следующие константы: разность энергий образования стабильной и метастабильной 16.6 мэВ на III–V пару для GaAs и 11.5 мэВ на III–V пару для GaP, упругая константа $E/(1-\nu)$ 176 ГПа для GaAs и 200 ГПа для GaP. Случай роста на сфалеритном слое иллюстрирует рисунок, *a*, на вюрцитном — рисунок, *b*. На обоих рисунках черная область соответствует росту ННК только в фазе сфалерита, белая — только в фазе вюрцита. В области между ними возможно формирование обеих фаз в зависимости от кинетики роста.

Из зависимости на рисунке, *a* легко видеть, что резкое увеличение доли мышьяка в Ga(As,P) ННК может приводить к переброске фаз от сфалерита к вюрциту. Напротив, уменьшение доли мышьяка влечет обратный процесс — переход от вюрцита к сфалериту (см. рисунок, *b*).

Рассмотрим рост GaP ННК с Ga(As,P)-вставкой по механизму пар–жидкость–кристалл. Обычно формирование таких гетероструктур в ННК [20,21,30–32] осу-



Разница в энергии образования G нового монослоя с кристаллической структурой вюрцита и сфалерита в зависимости от состава нового слоя и состава предыдущей части ННК: *a* — рост на сфалеритном слое, *b* — на вюрцитном. Толстая белая линия — линия фазового перехода $G = 0$.

шествляется переключением потоков V группы. В этом случае начальный и завершающий гетероинтерфейсы получают несколько несимметричными [9,21,30]. Начальный интерфейс, как правило, получается заметно более резким, чем завершающий [20,30]. Более высокая резкость начального интерфейса может объясняться заметной меньшей растворимостью фосфора в капле катализатора [9,32,33] или тем фактом, что переход от чистого вещества к смеси всегда резче, чем обратный [9,34], а также наличием эффекта резервуара при росте ННК по механизму пар–жидкость–кристалл [8,34]. Таким образом, при формировании Ga(As,P)-вставки в GaP ННК начальный край вставки всегда резче завершающего.

Резкий начальный край вставки соответствует области в правом нижнем углу на рисунке, *a* и *b*, отвечающей формированию фазы вюрцита. В более плавном завершающем переходе состав соседних слоев отличается меньше, что отвечает области ближе к диагонали на рисунке, *a*, в которой более вероятен рост в фазе вюрцита. Таким образом модель позволяет описать режим, в котором до вставки GaP ННК рос в сфалеритной фазе, Ga(As,P)-вставка росла в вюрцитной фазе, и дальше рост GaP также продолжился в вюрцитной фазе. Если же GaP ННК рос в фазе вюрцита, то и Ga(As,P)-вставка тоже будет расти в фазе вюрцита.

Теперь рассмотрим рост Ga(As,P)-вставки в GaAs ННК. Как уже было сказано выше, растворимость фосфора меньше растворимости мышьяка [9,32,33], поэтому завершающий переход будет более резким, чем начальный [30]. Если GaAs ННК в начале рос в метастабильной фазе вюрцита, то упругие напряжения могут привести к тому, что Ga(As,P)-вставка будет расти в фазе сфалерита. После Ga(As,P)-вставки те же упругие напряжения при прежних условиях роста приведут к обратному переключению кристаллических фаз и продолжению роста GaAs ННК в фазе вюрцита.

Если GaAs ННК с самого начала рос в стабильной фазе сфалерита, то упругие напряжения будут способствовать росту Ga(As,P)-вставки в той же фазе. Если длина Ga(As,P)-сегмента будет достаточно большой (несколько диаметров ННК), то упругие напряжения от нижней части GaAs ННК перестанут влиять на верхнюю поверхность Ga(As,P)-вставки. Тогда при обратном переходе к GaAs упругие напряжения от Ga(As,P)-сегмента могут привести к продолжению роста GaAs ННК в фазе вюрцита. Из рисунка, *b* видно, что для наблюдения данного эффекта необходимо менять концентрацию фосфора в Ga(As,P)-вставке более чем на 50%.

4. Заключение

Таким образом, в данной работе рассмотрена роль упругих напряжений при росте Ga(As,P) ННК. Показано, что упругие напряжения могут приводить к устойчивому росту ННК в метастабильной фазе. Описана возможность смены кристаллической фазы внут-

ри Ga(As,P) ННК после появления вставки другого состава.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 05.617.21.0058 от 05 декабря 2019, уникальный идентификатор проекта RFMEFI61719X0058).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N. Holonyak, S.F. Bevacqua. Appl. Phys. Lett., **1**(4), 82 (1962).
- [2] Y. Zhang, M. Aagesen, J.V. Holm, H.I. Jørgensen, J. Wu, H. Liu. Nano Lett., **13** (8), 3897 (2013).
- [3] T.J. Grassman, M.R. Brenner, M. Gonzalez, A.M. Carlin, R.R. Unocic, R.R. Dehoff, M.J. Mills, S.A. Ringel. IEEE Trans. Electron Dev., **57** (12), 3361 (2010).
- [4] C.B. Maliakkal, M. Gokhale, J. Parmar, R.D. Bapat, B.A. Chalke, S. Ghosh, A. Bhattacharya. Nanotechnology, **30** (25), 254002 (2019).
- [5] Landolt-Börnstein-Gr. III Condens. Matter 41A1 β Gr. IV Elem. IV–IV III–V Compd. (Springer Verlag, Berlin–Heidelberg, 2002) [ed. by O. Madelung, U. Rössler, M. Schulzb].
- [6] C. Chen, M.C. Plante, C. Fradin, R.R. LaPierre. J. Mater. Res., **21** (11), 2801 (2006).
- [7] E. Ertekin, P.A. Greaney, D.C. Chrzan, T.D. Sands. J. Appl. Phys., **97** (11), 1 (2005).
- [8] J.D. Christesen, C.W. Pinion, X. Zhang, J.R. McBride, J.F. Cahoon. ACS Nano, **8** (11), 11790 (2014).
- [9] P. Periwal, N.V. Sibirev, G. Patriarche, B. Salem, F. Bassani, V.G. Dubrovskii, T. Baron. Nano Lett., **14** (9), 5140 (2014).
- [10] J.C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche. Phys. Rev. B, **81** (23), 1 (2010).
- [11] M. Tchernycheva, G.E. Cirlin, G. Patriarche, L. Travers, V. Zwiller, U. Perinetti, J.C. Harmand. Nano Lett., **7** (6), 1500 (2007).
- [12] T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura, T. Ito. Japanese J. Appl. Phys., Pt 2 Lett., **45** (8–11), 275 (2006).
- [13] F. Glas, J.C. Harmand, G. Patriarche. Phys. Rev. Lett., **99** (14), 3 (2007).
- [14] Н.В. Сибирёв, М.А. Тимофеева, А.Д. Большаков, М.В. Назаренко, В.Г. Дубровский. ФТТ, **52** (7), 1428 (2010).
- [15] N.N. Halder, S. Cohen, D. Gershoni, D. Ritter. Appl. Phys. Lett., **112** (13), 133107 (2018).
- [16] K.A. Dick, P. Caroff, J. Bolinsson, M.E. Messing, J. Johansson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. Semicond. Sci. Technol., **25** (2), 024009 (2010).
- [17] S. Lehmann, J. Wallentin, D. Jacobsson, K. Deppert, K.A. Dick. Nano Lett., **13** (9), 4099 (2013).
- [18] S. Assali, L. Gagliano, D.S. Oliveira, M.A. Verheijen, S.R. Plissard, L.F. Feiner, E.P.A.M. Bakkers. Nano Lett., **15** (12), 8062 (2015).

- [19] E. Husanu, D. Ercolani, M. Gemmi, L. Sorba. *Nanotechnology*, **25** (20), 205601 (2014).
- [20] J.P. Boulanger, R.R. Lapierre. *J. Cryst. Growth*, **332** (1), 21 (2011).
- [21] A.D. Bolshakov, V.V. Fedorov, N.V. Sibirev, M.V. Fetisova, E.I. Moiseev, N.V. Kryzhanovskaya, O.Y. Koval, E.V. Ubyivovk, A.M. Mozharov, G.E. Cirlin, I.S. Mukhin. *Phys. Status Solidi — Rapid Res. Lett.*, **13** (11), 1900350 (2019).
- [22] Д.Л. Алфимова, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, А.С. Пашенко, О.С. Пашенко. *ФТТ*, **62** (4), 523 (2020).
- [23] S.Y. Karov. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **3**, 16 (1998).
- [24] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, X. Zhang, R.A. Suris. *Cryst. Growth Des.*, **10** (9), 3949 (2010).
- [25] N.V. Sibirev, Y.S. Berdnikov, V.N. Sibirev. *Techn. Phys. Lett.*, **45** (10), 1050 (2019).
- [26] N.V. Sibirev, Y.S. Berdnikov, V.N. Sibirev. *ФТТ*, **61** (12), 2316 (2019).
- [27] Y. Hiraya, F. Ishizaka, K. Tomioka, T. Fukui. *Appl. Phys. Express*, **9** (3), 035502 (2016).
- [28] А.А. Корякин, С.А. Кукушкин, Н.В. Сибирев. *ФТП*, **53** (3), 370 (2019).
- [29] J. Johansson, L.S. Karlsson, C.P.T. Svensson, T. Mrtensson, B.A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert. *Nature Material*, **5** (7), 574 (2006).
- [30] G. Priante, G. Patriarche, F. Oehler, F. Glas, J.C. Harmand. *Nano Lett.*, **15** (9), 6036 (2015).
- [31] Y. Zhang, M. Aagesen, J.V. Holm, H.I. Jørgensen, J. Wu, H. Liu. *Nano Lett.*, **13** (8), 3897 (2013).
- [32] J.P. Boulanger, R.R. Lapierre. *J. Cryst. Growth*, **388**, 116 (2014).
- [33] F. Glas. *J. Appl. Phys.*, **108** (7), 073506 (2010).
- [34] Н.В. Сибирев. *Письма ЖТФ*, **41** (5), 1 (2015).
- [35] B. Derby. *Phys. Rev. B*, **76** (5), 1 (2007).
- [36] M. Dunaevskiy, P. Geydt, E. Lähderanta, P. Alekseev, T. Haggren, J.P. Kakko, H. Jiang, H. Lipsanen. *Nano Lett.*, **17** (6), 3441 (2017).
- [37] C.-Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **46** (16), 10086 (1992).
- [38] T. Ito. *Japanese J. Appl. Phys., Pt 2 Lett.*, **37** (10 B), L 1217 (1998).
- [39] M.S. Yashinski, H.R. Gutiérrez, C.L. Muhlstein. *Nanotechnology*, **28** (6), 065703 (16pp) (2017).

Редактор Г.А. Оганесян

Crystal phase switching in heterostructured Ga(As,P) nanowires under the impact of elastic strain

N.V. Sibirev¹, Yu.S. Berdnikov², V.N. Sibirev³

¹ ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg State University,
198504 St. Petersburg, Russia

³ St. Petersburg Mining University,
199106 St. Petersburg, Russia

Abstract In this work, the influence of elastic strain on the Ga(As,P) nanowire crystal structure was studied. Stable growth of nanowire in metastable phase is explained by accounting the elastic strain in the nucleus of a new nanowire layer. Crystal phase switching in GaP nanowire after Ga(AsP) insertion is explained.