

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОНИТЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СФЕРОИДАЛЬНЫХ СТРУКТУР InSb ПРИ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА

© 2016 Т. В. Куликова, Л. А. Битюцкая, Е. Н. Бормонтов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия  
e-mail: kaimt@mail.ru

Поступила в редакцию 02.09.2016 г.

**Аннотация.** Проведена структурная и морфологическая характеристика поверхности и объема сфероидальных структур антимонида индия в интервале размеров  $10^{-4}$  —  $10^{-6}$  м, полученных в одностадийном процессе в результате спонтанной кристаллизации расплава. Обнаружено, что все структуры массива являются оболочечными, состоящими из разных структурных форм одного и того же вещества: ядро представляет собой кристаллический антимонид индия, оболочка — нанослой InSb, состоящий из низкоразмерных структур — нанонитей, микро- и наносфер. В экспериментальном спектре комбинационного рассеяния света поверхности сфероидальных структур InSb присутствуют пики, характерные для спектра нанонитей InSb.

**Ключевые слова:** антимонид индия, спонтанная кристаллизация, оболочечные структуры, нанонити, комбинационное рассеяние света.

### ВВЕДЕНИЕ

Узкозонный прямозонный антимонид индия традиционно считается самым перспективным материалом в высокоскоростной маломощной электронике и оптоэлектронике ИК-диапазона. Использование низкоразмерных структур антимонида индия позволяет преодолеть барьеры темнового тока и низких температур. В последние десятилетия широкое распространение получили нанонити InSb, свойства которых сильно зависят от линейных размеров. Было показано, что ширина запрещенной зоны нанонитей антимонида индия возрастает до 1.2 эВ при уменьшении диаметра нити от 30 до 5 нм, что открывает перспективы создания фотодетекторов на основе нанонитей InSb, чувствительных к области спектра от среднего до ближнего ИК-диапазона [1, 2]. В работах [3, 4] была показана перспективность использования массива нанонитей антимонида индия для создания термоэлектрических устройств. Интерес привлекают и слоистые аллотропы антимонида индия, эпитаксиальный рост которых затруднен вследствие сложности подбора материала подложки и необходимости использования буферного слоя для уменьшения рассогласованности и количества дефектов. В работе [5] экспериментально показана

возможность получения свободно стоящих нанонитей InSb высокого качества толщиной порядка 10 нм. Среди методов получения низкоразмерных структур InSb можно выделить следующие: химическое осаждение из газовой фазы, испарение-конденсация антимонида индия, молекулярно-лучевая эпитаксия [6—9]. Перечисленные методы позволяют формировать массив нанонитей InSb с контролируемыми линейными размерами. Чаще всего для роста нанонитей необходимо наличие металлических наночастиц в качестве катализатора, который по завершению роста остается на конце нити, формируя «колпак», усложняя таким образом технологию получения и последующей очистки нанонитей. Несмотря на большое число работ по получению низкоразмерных структур InSb, роль процессов самоорганизации в формировании подобных структур мало изучены.

В настоящей работе рассмотрена возможность получения самоорганизованных низкоразмерных структур антимонида индия при спонтанной кристаллизации расплава.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами был обнаружен эффект спонтанной кристаллизации расплава сурьмы с образованием массива сфероидальных структур [10]. Аналогич-

но сурьме кристаллизация расплава антимонида индия проводилась в вакуированных до  $10^{-4}$  Па кварцевых модифицированных сосудах Степанова. В эксперименте использовались навески кристаллической серой сурьмы марки Су000 и индия марки Ин000 в эквипольном соотношении 1:1. Общая масса итоговой навески соответствовала конкретному сосуду в зависимости от его геометрических параметров, но не превышала 2 г. При резком охлаждении в резистивной печи происходила самопроизвольная грануляция расплава с образованием конгломерата несвязанных между собой сфероидальных структур.

В результате гранулометрического анализа с помощью калиброванных лабораторных металлических сит определены размеры сфероидальных структур в диапазоне  $10^{-4}$  —  $10^{-6}$  м.

Полученные в результате спонтанной кристаллизации структуры InSb аналогично полученным данным методом структурам Sb химически, морфологически и функционально устойчивы при длительном хранении на открытом воздухе и не образуют агломератов.

Исследование морфологии поверхности и объема сфероидальных структур InSb проводилось комплексом методов:

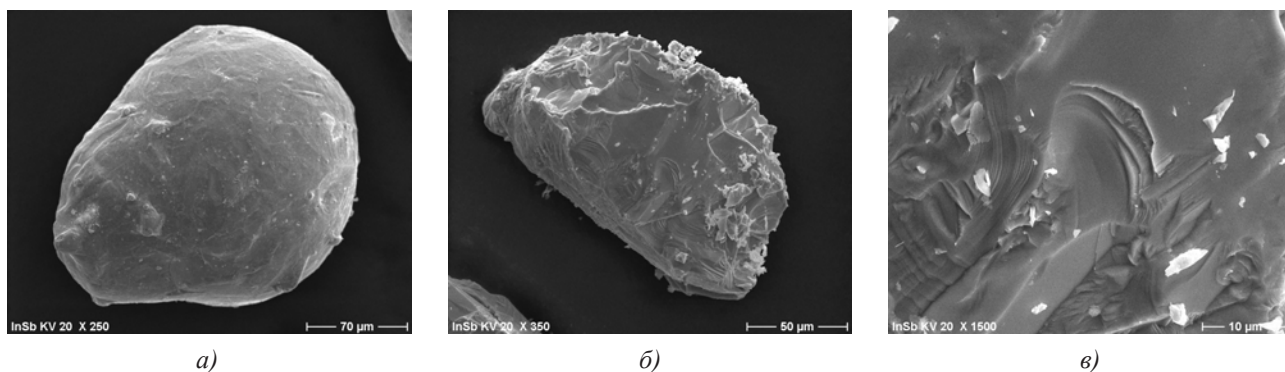
- сканирующая электронная микроскопия — микроскопы Jeol JSM-6380LV и Hitachi S-3200N;
- дифракционные исследования — рентгеновский дифрактометр Empyrean B. V. PANalytica. Дифрактограммы исходного порошка InSb и струк-

тур размером  $10 \cdot 10^{-4}$  м получены с использованием излучения Cu K $\alpha$ 1 (гибридный Ge{111} монохроматор на первичном пучке) и позиционно-чувствительного детектора PIXcel1D. Измерение проводили в режиме отражения,  $\theta/2\theta$  сканирование с шагом  $0.026^\circ$  по  $2\theta$ . Диапазон измерения  $20$ — $120^\circ 2\theta$ ;

- спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) — спектрометр Senterra «Bruker». Для регистрации спектров КР сфероидальных структур InSb фракции размером  $10 \cdot 10^{-4}$  м в качестве источника излучения использовали лазер с  $\lambda_{\text{изл}} = 532$  нм. Спектры получены при следующих условиях: объектив — 20, мощность лазерного излучения — 20 мВт, накопление сигнала составляло 100 ед., при комнатной температуре. В качестве эталона использовался кристаллический антимонид индия.

При исследовании структур InSb методом СЭМ в диапазоне размеров  $10^{-4}$  —  $10^{-6}$  м выявлено, что наиболее характерной формой структур, как и в случае сурьмы, является эллипсоидальная (рис. 1). С уменьшением размера структур отношение осей эллипсоида стремится к единице, и форма приобретает более сфероидальный вид.

В отличие от сфероидальных структур сурьмы, при скалывании InSb обнаруживается слоистая ступенчатая структура, характерной особенностью которой является овальная форма края скола с более плотной, чем у сурьмы, упаковкой слоев (рис. 1).



**Рис. 1.** Морфология поверхности и скола структур InSb:  
а)  $\times 250$ , 20 кВ; б)  $\times 350$ , 20 кВ; в)  $\times 1500$ , 20 кВ

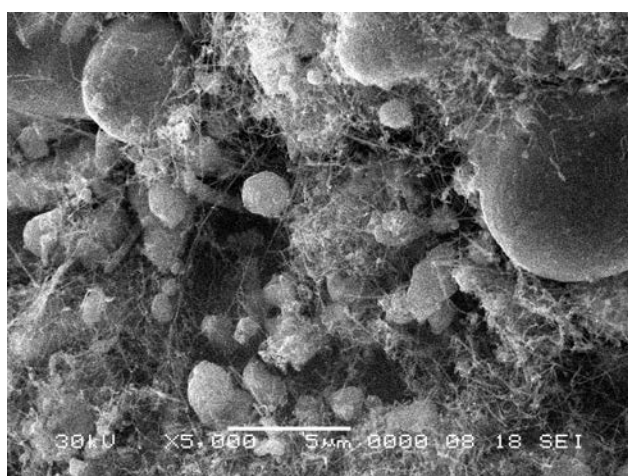
При исследовании поверхности сфероидальных структур InSb методом СЭМ в местах межслоевого расслоения структуры обнаружены скопления нанонитей и сферических микро- и наноструктур (рис. 2). Нанонити полупрозрачны для электронов и представляют собой клубкообразный

неупорядоченный массив с диаметром нитей порядка 50 нм.

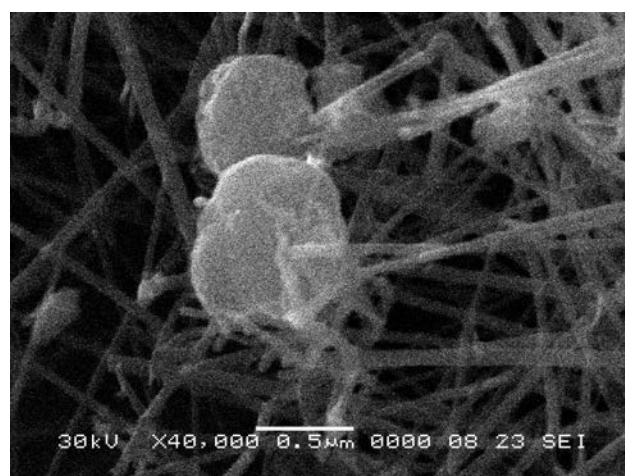
В настоящее время для идентификации аллотропных модификаций широко используется спектроскопия комбинационного рассеяния света. Так, в работе [7] авторами было показано, что при

мощности излучения лазера 16 мВт с длиной волны 532 нм в спектрах КР нанонитей InSb наблюдается расширение и смещение основных пиков,

а также появление ряда дополнительных в низкочастотной области.



а)

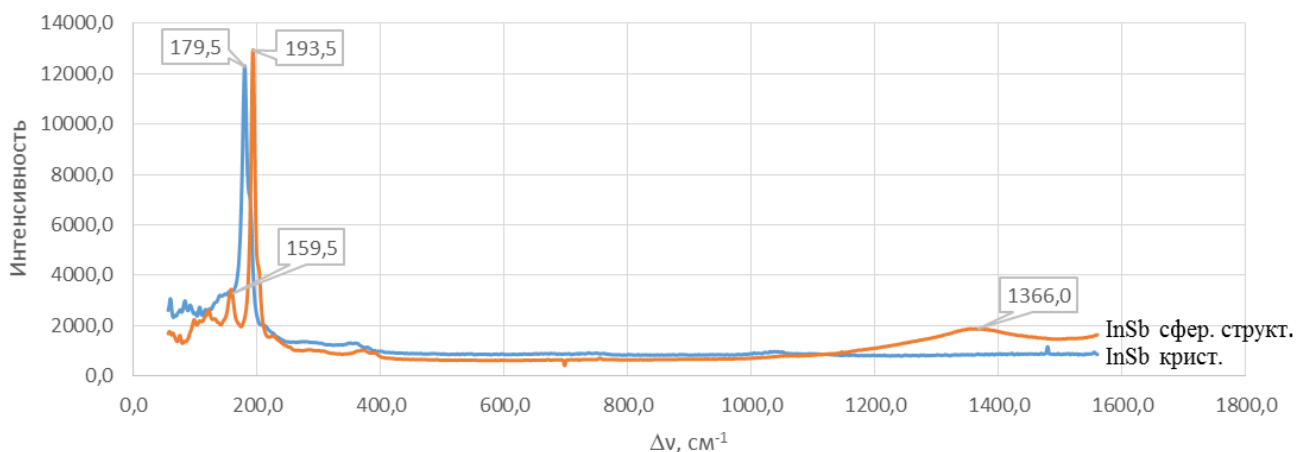


б)

**Рис. 2.** Нанонити, микро- и наносферы на поверхности сфероидальных структур InSb:  
а)  $\times 5000$ , 30 кВ; б)  $\times 40000$ , 30 кВ

В настоящей работе зафиксирован аналогичный характер изменения спектра КР поверхности сфероидальных структур InSb, однако, как и в случае со сфероидальными структурами Sb, помимо

основных, характерных для кристаллического материала пиков, наблюдается появление несвойственного им пика в высокочастотной области (рис. 3).



**Рис. 3.** Спектр КР сфероидальных структур InSb фракции  $10^{-4}$  м и кристаллического материала

В результате дифракционных исследований обнаружено увеличение параметров и объема элементарной ячейки сфероидальных структур InSb размером  $10 \cdot 10^{-4}$  м, а также уменьшение рентгенографической плотности (рис. 4, табл. 1).

Таким образом, наблюдаемое изменение объема элементарной ячейки рассматривается как свидетельство межслоевого расслоения ядра структуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Морфологическое различие объема и поверхности сфероидальных структур InSb позволяет рассматривать их как новый тип оболочечных структур, состоящих из разных структурных форм одного и того же вещества: ядро представляет собой кристаллический антимонид индия, оболочка — нанослой InSb, состоящий из низкоразмерных структур — нанонитей, микро- и наносфер. Фор-

мирование сфероидальных структур антимонида индия и наноструктур на их поверхности в неравновесных условиях связано с полярностью граней

в направлении  $\langle 111 \rangle$ , приводящей к слоистости материала [11].

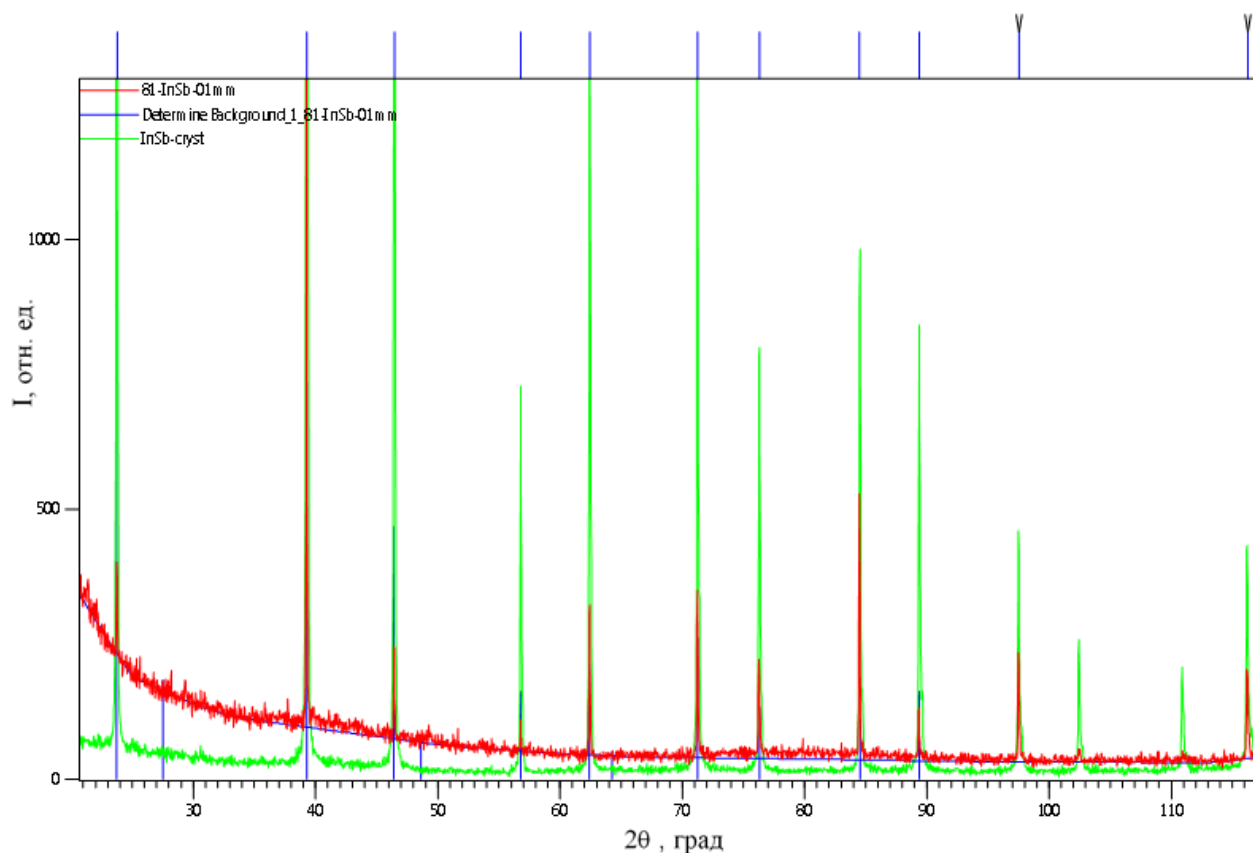


Рис. 4. Дифрактограммы исходного антимонида индия и структур размером  $10^{-4}$  м

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки исходного материала и сфероидальных структур InSb размером  $10^{-4}$  м

Параметр кристаллической решетки	InSb крист.	InSb $10 \cdot 10^{-4}$ м	$\Delta$
$a, \text{Å}$	6.47768	6.4788	0.00112
$b, \text{Å}$	6.47768	6.4788	0.00112
$c, \text{Å}$	6.47768	6.4788	0.00112
$V, \text{Å}^3$	271.8057	271.9443	0.1386
Плотность, $\text{г/см}^3$	5.7803	5.7773	0.003

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ (проект № 16-43-360281 p\_a).

Выражаем благодарность Центру коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета за активную поддержку работ молодых ученых!

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ning Xi, King Wai Chiu Lai. *Nano-optoelectronic Sensors and Devices: Nanophotonics from Design to Manufacturing*. Elsevier Inc., 2011, 253 p.
2. Önder Gül, David J van Woerkom, Ilse van Weperen, et al. // *Nanotechnology*, 2015, № 26 (215202), pp. 1—7.



3. Yazji S., Swinkels M. Y., M. De Luca, et al. // *Semiconductor Science and Technology*, 2016, № 31 (064001), pp. 1—8.
4. Горох Г. Г., Обухов И. А., Лозовенко А. А. // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, 2015, № 1, с. 3—12.
5. Pan D., Fan D. X., Kang N. et al. // *Nano Lett.*, 2016, № 16 (2), pp. 834—841.
6. Tianfeng Li, Lizhen Gao, Wen Lei, et al. // *Nanoscale Research Letters*, 2013, no. 8:333, pp. 1—6.
7. Suprem R. Das, Cem Akatay, Asaduzzaman Mohammad, et al. // *J. of Appl. Phys.*, 2014, № 116 (083506), pp. 1—12.
8. Vaddiraju S., Sunkara M. K., Chin A. H., et al. // *J. Phys. Chem. C*, 2007, № 111, pp. 7339—7347.
9. Muhammad Shafa, Sadaf Akbar, Lei Ga et al. // *Nanoscale Research Letters*, 2016, no. 11:164, pp. 1—20.
10. Куликова Т. В., Битюцкая Л. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 1, с. 61—66.
11. Баранский П. И., Ключков В. П., Потыкевич И. В. *Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. Справочник*. К.: Наукова Думка, 1975, 699 с.

## FORMATION NANOWIRES ON THE SURFACE OF SPHEROIDAL STRUCTURES InSb AT THE SPONTANEOUS CRYSTALLIZATION OF THE MELT

©2016 T. V. Kulikova, L. A. Bityutskaya, E. N. Bormontov

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394018 Voronezh, Russia

e-mail: kaimt@mail.ru

Received 02.09.2016

**Abstract.** Preparation and study of the properties of low-dimensional structures of indium antimonide are relevant for new generation of nanoelectronics, nanophotonics, optoelectronics and thermoelectric devices.

Present work is concerned with the possibility of self-organized low-dimensional structures of indium antimonide at the spontaneous crystallization of the melt. In non-equilibrium conditions under a high-speed cooling in the resistive furnace the effect of spontaneous crystallization of indium antimonide alloy was observed resulting in the formation of non-interconnected spheroidal structures within the range of sizes of  $10^{-4}$  —  $10^{-6}$  m. In the SEM study of the surface of the spheroidal structures InSb found arrays of nanowires with a diameter of nanowire about 50 nm and spherical micro- and nanostructures.

In the experimental Raman spectrum of the surface of the spheroidal structures InSb was found peaks characteristic for the spectrum of InSb nanowires.

Results of the X-ray diffraction analysis demonstrated that parameters of the elementary crystal cell in the obtained material are greater and radiographic density are lower that indicating of the core stratification of the spheroidal structures InSb.

Morphological differences of volume and surface of the InSb spheroidal particles obtained can be considered as a structure of a new type of shell structures consisting of various structural forms of the same substance: the core is a crystalline indium antimonide, the shell — nanolayer InSb, consisting of nanowires, micro- and nanospheres. Formation of spheroidal structures of indium antimonide and nanostructures on the surface at the nonequilibrium conditions connected with a polarity of the faces in the direction of  $\langle 111 \rangle$ , which leads to the stratification of the material.

**Keywords:** indium antimonide, spontaneous crystallization, shell structures, nanowires, Raman scattering.

### REFERENCES

1. Ning Xi, King Wai Chiu Lai. *Nano-optoelectronic Sensors and Devices: Nanophotonics from Design to Manufacturing*. Elsevier Inc., 2011, 253 p.
2. Önder Gül, David J van Woerkom, Ilse van Weperen, et al. *Nanotechnology*, 2015, no. 26 (215202), pp. 1—7. DOI: 10.1088/0957—4484/26/21/215202

3. Yazji S., Swinkels M. Y., M. De Luca, et al. *Semiconductor Science and Technology*, 2016, no. 31 (064001), pp. 1—8. DOI: 10.1088/0268—1242/31/6/064001
4. Gorokh G. G., Obukhov I. A., Lozovenko A. A. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature*, 2015, no. 1, pp. 3—12. DOI: 10.15222/ТКЕА2015.1.03
5. Pan D., Fan D. X., Kang N., et al. *Nano Lett.*, 2016, no. 16 (2), pp. 834—841. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04845
6. Tianfeng Li, Lizhen Gao, Wen Lei, et al. *Nanoscale Research Letters*, 2013, no. 8:333, pp. 1—6. DOI: 10.1186/1556—276X-8—333
7. Suprem R. Das, Cem Akatay, Asaduzzaman Mohammad, et al. *J. of Appl. Phys.*, 2014, no. 116 (083506), pp. 1—12. DOI: 10.1063/1.4893704
8. Vaddiraju S., Sunkara M. K., Chin A. H., et al. *J. Phys. Chem. C*, 2007, no. 111, pp. 7339—7347. DOI: 10.1021/jp068943r
9. Muhammad Shafa, Sadaf Akbar, Lei Ga, et al. *Nanoscale Research Letters*, 2016, no. 11:164, pp. 1—20. DOI 10.1186/s11671—016—1370—4
10. Kulikova T. V., Bityutskaya L. A. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2016, vol. 18, no. 1, pp. 61—66. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_18\\_1\\_2016\\_006.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_1_2016_006.pdf)
11. Baranskiy P. I., Klochkov V. P., Potykevich I. V. *Poluprovodnikovaya elektronika. Svoystva materialov. Spravochnik*. Kiyev, Naukova Dumka Publ., 1975, 699 p.

*Куликова Татьяна Валентиновна* — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский госуниверситет; тел.: +7 (908) 1445155, e-mail: kaimt@mail.ru;

*Битюцкая Лариса Александровна* — к. х. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский госуниверситет; тел.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

*Бормонтов Евгений Николаевич* — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский госуниверситет; тел.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

*Kulikova Tatyana V.* — postgraduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (908) 1445155, e-mail: kaimt@mail.ru

*Bityutskaya Larisa A.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

*Bormontov Eugene N.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208481, e-mail: me144@phys.vsu.ru