

05

Формирование массивов GaAs нитевидных нанокристаллов методом магнетронного осаждения

© И.П. Сошников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Научно-образовательный комплекс „Санкт-Петербургский
физико-технический научно-образовательный центр РАН“

Поступило в Редакцию 16 марта 2005 г.

Продемонстрирована возможность получения массивов нитевидных нанокристаллов конического вида с плотностью до 10^9 cm^{-2} и характерными размерами в высоту от 300 до 10 000 nm и в поперечнике около 200 nm у основания и от 200 до 10 nm и менее у вершины. Характерная высота ННК изменяется пропорционально эффективной толщине осаждаемого материала и обратно пропорционально поперечному размеру вершины. На основе анализа полученных зависимостей размеров делается вывод о диффузионном механизме формирования ННК, предложенный Дубровским и Сибиревым.

Массивы нитевидных нанокристаллов (ННК) из полупроводниковых материалов являются перспективным объектом для различных приложений, в частности, в опто- и микроэлектронике [1,2] для создания эмиссионных катодов, квантово-проволочных диодов и транзисторов, для сорбционной хроматографии органических материалов. Как правило, такие структуры получают методом либо молекулярно-пучковой эпитаксии [2–6], либо химического газотранспортного осаждения [1,7–9], которые отличает относительно высокая стоимость и/или проблемы экологической безопасности. Указанное делает актуальной и важной задачу поиска альтернативных экологически чистых и экономичных методов получения массивов ННК. Поэтому целью настоящей работы является исследование возможности получения массивов ННК методом магнетронного осаждения.

Формирование ННК может протекать по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [6–9], т.е. с сорбцией компонентов на промежуточном элементе капле-катализаторе и последующей диффузией

через нее (каплю), либо по диффузионному механизму, т. е. в результате поверхностной диффузии (транспорта) и встраивания атомов компонентов на интерфейсе (границе) капли-катализатора и ННК. ПЖК-механизм характеризуется возрастающей зависимостью скорости роста НК V от поперечного размера НК D как $V \sim (A - B/D)^2$, где A и B — параметрические константы [8,10,11]. Для диффузионного механизма роста характерна обратная монотонно убывающая зависимость скорости роста ННК от поперечного размера, близкая к $V \sim D^{-1}$ [6,10,11]. Обычно ПЖК-механизм реализуется при использовании химического газотранспортного осаждения в условиях подавления роста на основной поверхности [1,7–9]. Диффузионный механизм роста или комбинация диффузионного и ПЖК-механизмов обычно реализуется при использовании МПЭ [3–6,10,11]. Отметим, что в случае диффузионного механизма роста ННК основная поверхность может продолжать рост и является одним из источников материала для ННК [8,11]

В случае магнетронного напыления GaAs реализуется осаждение частиц с высокой средней энергией (до 10 eV) [12,13], что должно приводить к росту диффузии адатомов на поверхности, при слабой десорбции в области температур до $T \sim 600^\circ\text{C}$. В силу указанного следует ожидать реализации преимущественно диффузионного механизма роста ННК.

Эксперименты по осаждению полупроводниковых материалов GaAs и Si проводились на установке ВУП 5М, оснащенной магнетроном постоянного тока и испарителем резистивного типа для напыления сверхтонких слоев Au. Отметим, что в качестве исходного материала использовалось золото с чистотой не хуже 99.99%. Для проведения экспериментов был сконструирован перемещаемый столик образцов, позволяющий нагревать образцы до температуры $T \sim 800^\circ\text{C}$. В качестве мишеней в магнетроне использовались пластины арсенида галлия АГЧК-3. Остаточное давление в рабочей камере составляло не хуже $3 \cdot 10^{-6}$ Торр и возросло до $2-5 \cdot 10^{-2}$ Торр в условиях натекания аргона при работе магнетрона. Чистота рабочего газа аргона была не хуже, чем 99.99%. Кроме того, в ряде экспериментов напыление Au проводилось на другой установке ВУП-5, оснащенной электронными испарителями.

В качестве подложек использовались пластины арсенида галлия АГЧК-3 с ориентацией поверхности (111)В и (100). С целью исключения влияния поверхностных загрязнений образцы подвергались

химической обработке в органических растворителях, а также в серноперекисном и соляной кислоты растворах ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} — 5 : 2 : 2$, $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} — 1 : 10$).

Процесс формирования ННК проводился по следующей схеме.

После откачки камеры образцы нагревались до температуры около 150°C и на их поверхность напылялся активационный слой Au толщиной порядка 1 nm . Затем проводился напуск аргона до рабочего давления магнетрона. После напуска газа поджигался разряд магнетронной плазмы. Одновременно с этим образцы нагревались до температуры 625°C и выдерживались около 1 min в положении столика без магнетронного напыления. Далее температура снижалась до 575°C , и столик с образцами перемещался в положение над магнетроном, при котором обеспечивается напыление материала мишени. Осаждение слоя полупроводника осуществлялось до достижения эффективной толщины, варьируемой в зависимости от задачи в пределах от 0.1 до $1\ \mu\text{m}$. После магнетронный разряд и нагрев образцов выключались, а образцы выдерживались в потоке аргона до охлаждения до температуры не выше 50°C . Отметим, что контроль эффективной толщины напыленного слоя полупроводника осуществлялся по сателлитному образцу, на который не проводилось напыление активационного слоя Au.

Эксперименты с напылением Au и основного слоя полупроводника в разных камерах проводились аналогично описанной процедуре с соответствующей коррекцией на транспортировку образцов из камеры в камеру. Эксперименты, проведенные в одной камере и с транспортировкой образцов в течение времени, не превышающего 24 h , не показали заметной разницы в результатах.

Исследование поверхностной морфологии проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе CamScan S4-90FE с полевым катодом.

На рис. 1 приведен пример поверхностной морфологии, образующейся на GaAs (111)В. Видно, что на поверхности формируется массив ННК с характерной формой в виде усеченных конусов с малым углом раствора (менее 10°) и преимущественным направлением оси, совпадающим с кристаллографической осью (111). Плотность ННК составляет порядка 10^9 cm^{-2} . Характерные размеры ННК составляют от 300 до $10\ 000\text{ nm}$ в высоту и около 200 nm в поперечнике у основания соответственно. Поперечные размеры вершин ННК составляют от 200 до 10 и менее nm . Отметим, что характерная высота ННК может

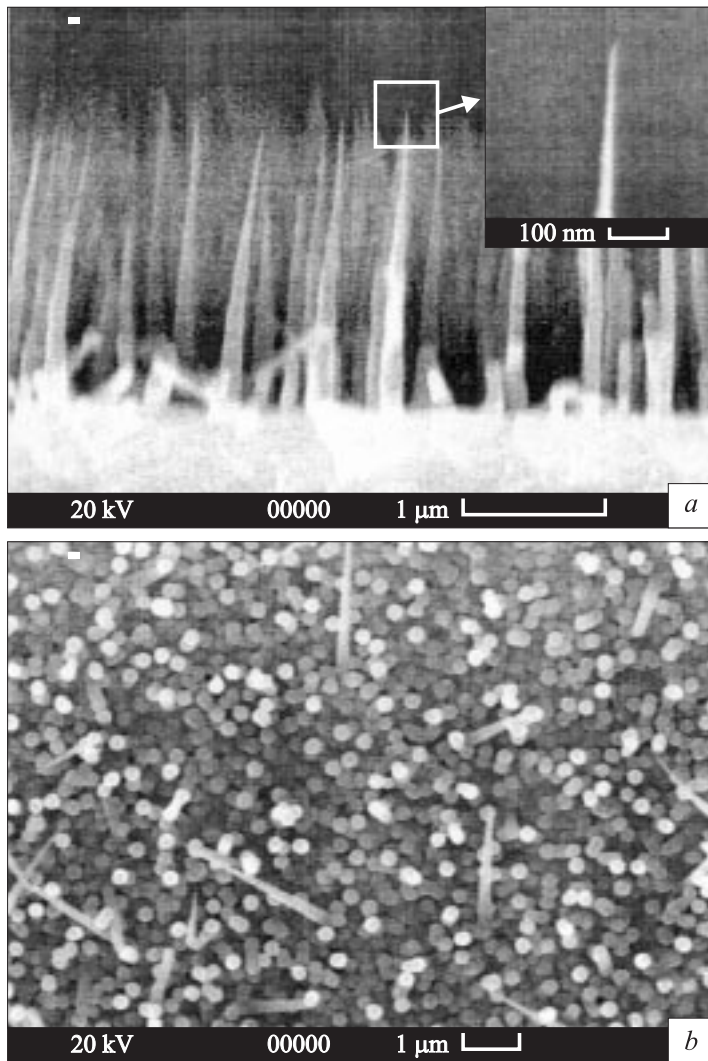


Рис. 1. РЭМ изображение в геометрии „поперечного сечения“ (а) и „вид сверху“ (b) образца GaAs со сформированным на поверхности (111) В массивом НК в результате осаждения 1 nm Au и 170 nm GaAs при температуре 575°C.

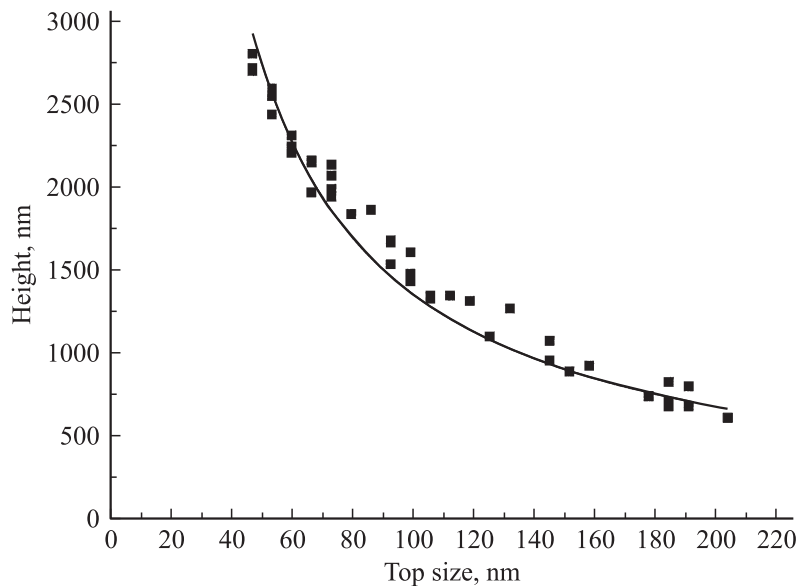


Рис. 2. Зависимость высоты GaAs ННК от размеров их вершин, выращенных на подложке GaAs (111)В в результате осаждения 1 nm Au и 170 nm GaAs при температуре 575°C. Точки — эксперимент; линия — зависимость $y = x^{-1}$.

превосходить эффективную толщину напыленного слоя полупроводника в 10 и более раз и зависит от нее линейным образом в исследованном диапазоне.

Исследования морфологии на поверхности GaAs (100) показывают, что ННК преимущественно ориентированы в плоскости $(1\bar{1}0)$ вдоль направлений (111)В. Однако встречаются ННК, ориентированные к плоскости (110) и нормальные к поверхности. Отметим, что размеры ННК, выращенных на поверхности (100), меньше, чем на поверхности (111)В.

На рис. 2 приведены результаты определения размеров элементов морфологии на образцах GaAs (111)В. Полученная зависимость высоты от диаметра вершины, которые практически совпадают с диаметром капель-катализаторов, имеет вид обратной пропорции ($h \sim D^{-1}$). Полученный результат находится в хорошем согласии с моделью диф-

фузионного механизма роста ННК Дубровского–Сибирева [6,10,11] и соответствует сделанному выше предположению о вероятном характере механизма роста ННК.

Специальные исследования на образцах, которые не подвергались химической обработке и/или после длительной выдержки в атмосфере, показали отсутствие образования на них массивов ННК. Вероятно, этот результат может объясняться снижением поверхностной диффузии на окисленных поверхностях.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность получения массивов ННК с плотностью до 10^9 cm^{-2} и характерными размерами в высоту от 300 до 10 000 nm и в поперечнике около 200 nm у основания и от 200 до 10 nm и менее у вершины. Характерная высота ННК изменяется пропорционально эффективной толщине осаждаемого материала и обратно пропорционально поперечному размеру вершины. На основе анализа полученных зависимостей размеров делается вывод о диффузионном механизме формирования ННК.

Автор признателен В.Бусову и С.Трошкову за выполнение электронно-микроскопических исследований, а также Г.Э.Цырлину и В.Г.Дубровскому за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.

Список литературы

- [1] Hiruma K., Yazawa M., Haraguchi K., Ogawa K., Katsuyama T., Koguchi M., Kakibayashi H. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. N 5. P. 3162–3171.
- [2] Ohlsson B.J., Bjork M.T., Magnusson M.H., Deppert K., Samuelson L., Wallenberg L.R. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. N 20. P. 3335–3337.
- [3] Тонких А.А., Цырлин Г.Э., Самсоненко Ю.Б., Сошников И.П., Устинов В.М. // ФТП. 2004. Т. 38. № 10. С. 1256–1260.
- [4] Сошников И.П., Тонких А.А., Цырлин Г.Э., Самсоненко Ю.Б., Устинов В.М. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 18. С. 28–35.
- [5] Сошников И.П., Цырлин Г.Э., Тонких А.А., Самсоненко Ю.Б., Дубровский В.Г., Устинов В.М., Горбенко О.М., Litvinov D., Gerthsen D. // ФТТ. 2005 (в печати).
- [6] Dubrovskii V.G., Cirilin G.E., Soshnikov I.P., Sibirev N.V., Tonkikh A.A., Samsonenko Yu.B., Ustinov V.M. // Phys. Rev. B. 2005. (in print).
- [7] Гиваргизов Е.И. // Кристаллография. 1975. Т. 20. № 4. С. 812–825.

- [8] Поляков С.М., Лаверко Е.Н., Марахонов В.М. // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 3. С. 598–600.
- [9] Wagner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. N 7. P. 89–91.
- [10] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V. // Phys. Rev. E. 2004. V. 70. P. 031604.
- [11] Цырлин Г.Э., Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Сошников И.П., Самсоненко Ю.Б., Тонких А.А., Устинов В.М. // ФТП. 2005. Т. 39. № 5. С. 587–594.
- [12] Ионно-плазменные технологии в электронном производстве / В.Т. Барченко, Ю.А. Быстров, Е.А. Колгин. СПб.: Энергоатомиздат, СПб. отд-е, 2001. 332 с.
- [13] Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел / Под ред. Е.С. Машковой. М.: Мир, 1989. 389 с.