

03

Исследование особенностей роста нитевидных нанокристаллов GaAs в мезаструктурах

© И.П. Сошников^{1,2,3}, В.А. Петров¹, Г.Э. Цырлин^{1,2,3}, Ю.Б. Самсоненко^{1,2,3}, А.Д. Буравлев^{1,2}, Ю.М. Задиранов², Н.Д. Ильинская², С.И. Трошков²

¹ Санкт-Петербургский академический университет — Научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ipsosh@beam.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 сентября 2012 г.)

Показана возможность эпитаксиального формирования массивов нитевидных нанокристаллов на наклонных гранях линейных мезаструктур. Исследованы структурные свойства нитевидных нанокристаллов GaAs, выращенных на гранях $(3\bar{3}\bar{1})$, $(11\bar{7})$ и (113) образцов с кристаллографической ориентацией подложки (100) . Установлена связь между структурными параметрами нитевидных нанокристаллов и геометрической ориентацией ростовой поверхности относительно направлений $\langle 111 \rangle$ и плоскости подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, различными научными программами президиума РАН, грантами РФФИ и программами FP7 SOBONA и FUNPROB.

1. Введение

В настоящее время полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК) АЗВ5 материалов представляют большой интерес как с точки зрения фундаментального исследования процессов роста и свойств, так и с точки зрения практического применения. Основные исследования процессов роста ННК АЗВ5 были связаны с формированием на поверхностях (111) и (100) [1–7]. В многочисленных исследованиях [1–11] установлено, что кристаллографические направления $\langle 111 \rangle$ являются предпочтительными для роста ННК АЗВ5. Добавим, что многие стандартные эпитаксиальные методики получения ННК (см., например, [12–19]), как правило, предполагают формирование массива нанокристаллов, перпендикулярных поверхности подложки. В то же время во многих концепциях приложений ННК (например, в микро- и наноэлектромеханических системах (МЭМС и НЭМС), которые используются в химических, биологических и пьезоэлектрических сенсорах [20–27]) предлагается дизайн, предполагающий расположение ННК в ориентации, отличной от вертикальной. Процесс изменения геометрической ориентации отдельного ННК путем отделения от подложки, переноса и позиционирования в требуемой конфигурации [28–29] представляет определенные трудности с точки зрения автоматизации, поэтому становится актуальной задача исследования роста ННК непосредственно на наклонных поверхностях и, в частности, на боковых гранях мезаструктур.

Кроме того, такие исследования интересны в связи с возможностью провести сравнение особенностей формирования ННК на поверхностях различной кристалло-

графической ориентации в рамках одного процесса, что автоматически обеспечивает идентичные условия роста.

2. Методика эксперимента

В качестве подложек использовались epi-ready пластины арсенида галлия АГНК с ориентацией поверхности (100) , легированные кремнием до уровня $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Методами оптической литографии и реактивного ионно-плазменного травления проводилось формирование серии линейных канавок на поверхности каждого образца таким образом, чтобы канавки располагались вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ (так чтобы одна из граней мезы была близка к плоскости $(111)B$). Отметим, что уточнение ориентации проводилось с помощью выявляющего травления на сателлитных кусках пластин в серно-перекисном растворе ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$) [30]. На рис. 1 показан пример поперечного сечения мезы. Грани получаемых канавок имеют ориентацию, близкую к кристаллографическим плоскостям $(3\bar{3}\bar{1})$, $(11\bar{7})$ и $(\bar{1}\bar{1}\bar{3})$. При этом угол между нормалью к плоскости $(3\bar{3}\bar{1})$ и направлением $[11\bar{1}]$ составляет около 22.0° ; угол между нормалью к плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{3})$ и направлением $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ составляет около 29.5° ; углы между нормалью к плоскости $(11\bar{7})$ и направлениями $[11\bar{1}]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ составляют 43.3° и 66.2° соответственно. В то же время углы между нормалью к плоскостям $(3\bar{3}\bar{1})$, $(11\bar{7})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{3})$ и нормалью к плоскости подложки составляют 76.7° , 11.4° и 25.2° соответственно.

На следующем этапе методом электронно-лучевого испарения в вакууме проводилось осаждение ультратонкого (около 1 nm) слоя золота на установке ВУП-5

(SELMI, Сумы Украина). Чистота испаряемого материала Au была не хуже 99,99%.

Рост ННК осуществлялся методом молекулярно-пучковой эпитаксии на установке ЭП1203 в соответствии с методикой, разработанной ранее [15–17], в условиях избыточного потока мышьяка. Предварительно образцы нагревались до 625°C и выдерживались в течение 5 min с целью удаления окисла. Эффективная скорость осаждения GaAs составляла около 0,27 nm/s, что соответствует осаждению 1 монослоя в секунду (ML/s) на поверхность (100). Температура подложки во время роста в большинстве экспериментов составляла 550–580°C. Контроль образования ННК in situ осуществлялся методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) [17].

Исследование поверхностной морфологии образцов проводилось с помощью растровых электронных микроскопов (РЭМ) С. Zeiss SUPRA 25 и Camscan 4-90FE.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1–3 представлены примеры электронно-микроскопических изображений поперечных сечений образцов, выращенных при температуре подложки 550°C со временем осаждения GaAs 15, 7,5 и 15 min. соответственно. В случае третьего образца (рис. 3) предварительного удаления дефектно-окисного слоя (путем отжига при температуре 625°C) не проводилось. Эффективная толщина осажденного слоя составляет около 240 nm для первого и третьего образцов и 120 nm для второго.

На основной поверхности образцов (00 $\bar{1}$) в случае удаления окисла формируются ННК, ориентированные преимущественно в направлениях $\langle 111 \rangle_B$, а также отдельные ННК, ориентированные нормально поверхности подложки в направлении [00 $\bar{1}$] либо в направлениях типа $\langle 111 \rangle_A$, что, по всей видимости, обусловлено изменением кристаллохимической структуры вблизи дефектов

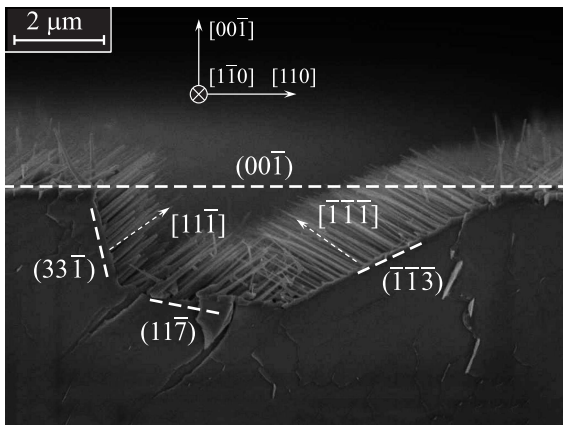


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения мезоструктуры с массивом ННК GaAs, выращенным при температуре подложки 550°C со временем напыления GaAs 15 min.

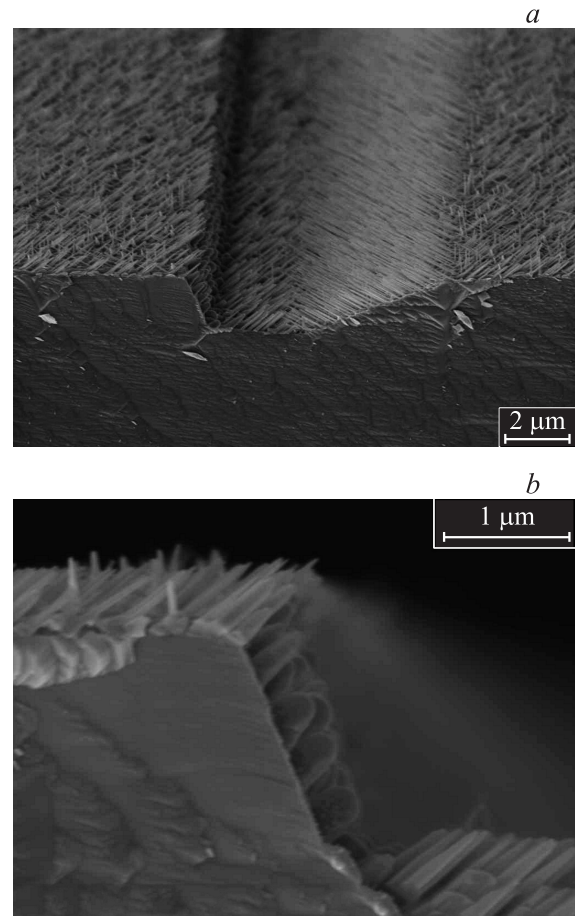


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения мезоструктуры с массивом ННК GaAs, выращенным при температуре подложки 550°C со временем напыления GaAs 7,5 min. *a* — вид в изометрии; *b* — увеличенное изображение боковой грани (3 $\bar{1}$).

(дефекты упаковки, двойники и/или дислокации) [31,32]. На образце без отжига на поверхности (00 $\bar{1}$) наблюдается образование слоя с поверхностными структурами, которые можно идентифицировать как зародыши ННК, ориентированные вдоль проекций направлений $\langle 111 \rangle_B$ на плоскость подложки. Т.е. формирование ННК подавлено по сравнению с первым и вторым образцом, что, по-видимому, связано с влиянием поверхностной диффузии, сил поверхностного натяжения и смачивания в процессе роста.

В случае первого и второго образцов характерный диаметр ННК на поверхности (00 $\bar{1}$) составляет 30–50 nm. Характерные длины ННК пропорциональны эффективной толщине осажденного слоя и составляют около 1000 nm для первого образца и 500 nm для второго. Плотность ННК на исследованных образцах слабо зависит от эффективной толщины осажденного слоя и составляет порядка 10^9 cm^{-2} .

На гранях типа ($\bar{1}\bar{1}\bar{3}$) наблюдается рост ННК как на образцах с отжигом, так и без такового, что, по-видимо-

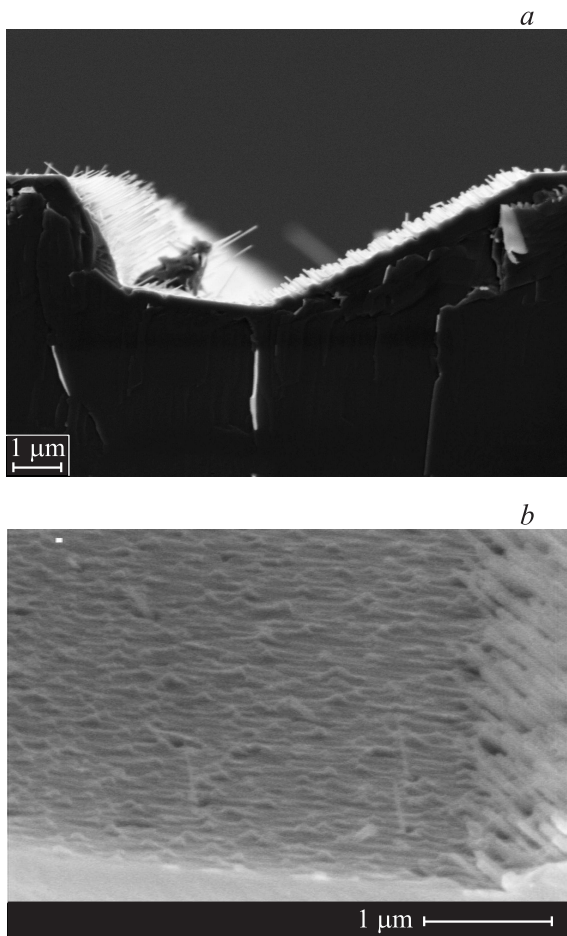


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение мезаструктуры с массивом ННК GaAs, выращенным без предварительного отжига. *a* — общее изображение поперечного сечения мезаструктуры; *b* — увеличенное изометрическое изображение дна мезаструктуры — грани $(11\bar{7})$.

му, объясняется отсутствием окисного слоя, препятствующего поверхностной диффузии, после травления мезы. Тем не менее в случае отсутствия отжига скорость роста ННК снижена (ср. рис. 1 и 3, *a*). ННК ориентированы в направлении $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, являющемся единственным доступным для роста направлением типа $(111)B$. Характерные размеры ННК на поверхности $(\bar{1}\bar{1}\bar{3})$ составляют: для первого образца около 20 nm в диаметре и 2000 nm в длину, для второго — 20 nm в диаметре и 800 nm в длину, для третьего — 50 nm в диаметре и 350 nm в длину. Характерные длины ННК в случае первого и второго образцов приблизительно пропорциональны эффективной толщине осажденного слоя. Плотность ННК составляет порядка $3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Отметим, что для ННК, сформировавшихся на грани $(\bar{1}\bar{1}\bar{3})$, характерная дисперсия размеров может составлять менее 20%.

На гранях типа $(11\bar{7})$ в случае отсутствия отжига наблюдается образование структур, подобных тем, что наблюдаются на поверхности $(00\bar{1})$, т.е. рост ННК оказы-

вается подавленным (рис. 3, *b*), по-видимому, вследствие влияния поверхностной диффузии, сил поверхностного натяжения и смачивания в процессе роста. В случае первого и второго образца происходит формирование ННК, ориентированных в направлении $[11\bar{1}]$. Несмотря на то что направление $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ также доступно для роста, в данном направлении растут лишь единичные дефектные ННК (рис. 1), образование которых связано с двойниками и/или дислокациями. Указанную особенность можно объяснить тем, что поскольку направление $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ наклонено к плоскости ростовой поверхности $(11\bar{7})$ под скользящим углом 23.8° (против 46.7° в случае направления $[11\bar{1}]$), более существенным оказывается влияние смачиваемости и сил поверхностного натяжения.

Характерные размеры ННК на поверхности $(11\bar{7})$ составляют: для первого образца 30–50 nm в диаметре и около 2000 nm в длину, для второго — 70 nm в диаметре и 800 nm в длину. Плотность ННК составляет порядка 10^9 cm^{-2} .

На грани $(3\bar{3}\bar{1})$ в случае первого образца наблюдается формирование ННК, ориентированных в направлении $[11\bar{1}]$ и имеющих характерные размеры 50–70 nm в диаметре и около 1500 nm в длину. В случае образца без отжига, у которого эффективная толщина осажденного слоя имела ту же величину, что и у первого образца, формируются ННК со схожими характерными размерами: около 50 nm в диаметре и 1000–1500 nm в длину. Плотность ННК составляет порядка 10^9 cm^{-2} . В то же время на втором образце (см. рис. 2, *b*) наблюдается формирование столбчатых структур с характерными размерами 200–300 nm в диаметре и около 400 nm в длину и плотностью порядка $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Обнаруженное различие морфологии при близких параметрах свидетельствует о неустойчивости процессов на кристаллографической поверхности $(3\bar{3}\bar{1})$.

Рост ННК на поверхности подложки и гранях мезаструктуры происходит преимущественно в направлениях $\langle 111 \rangle B$. При этом наибольшие скорости роста ННК характерны для грани $(\bar{1}\bar{1}\bar{3})$, нормаль к которой составляет достаточно малые углы как с направлением осаждения ростового материала (25.2°), так и с направлением предпочтительного роста ННК $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ (29.5°). В то же время формирование ННК на грани $(3\bar{3}\bar{1})$ является неустойчивым процессом, что во многом обусловлено, по-видимому, неустойчивым характером начального этапа формирования ННК при осаждении материала на грань с большим наклоном (угол между нормалью к поверхности и нормалью к плоскости подложки составляет 76.7°). Заметим, что по сравнению с гранью $(\bar{1}\bar{1}\bar{3})$ грань $(3\bar{3}\bar{1})$ обладает большей степенью полярности (углы между нормалью к поверхности и соответствующим направлением $\langle 111 \rangle B$ составляют 22.0° и 29.5° для граней $(3\bar{3}\bar{1})$ и $(\bar{1}\bar{1}\bar{3})$ соответственно), что обеспечивает большую эффективную площадь ростовой поверхности, с которой атомы диффундируют к зародышу ННК. В то же время грань $(3\bar{3}\bar{1})$ достаточно сильно наклонена по отношению к направлению осаждения ростового

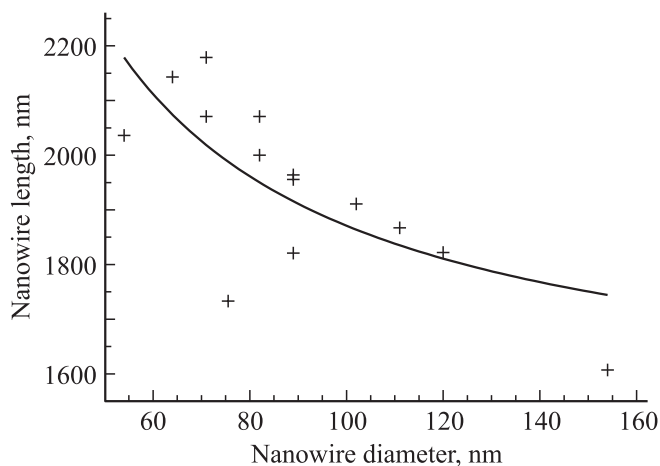


Рис. 4. Зависимость длины ННК от диаметра для образца, выращенного при температуре подложки 550°C со временем напыления GaAs 15 min., в случае ННК, сформировавшихся на грани $(11\bar{7})$. Сплошной кривой обозначена аппроксимирующая обратно пропорциональная зависимость.

материала, из-за чего на указанную площадь в единицу времени поступает меньшее количество материала. Таким образом, значительный наклон грани $(33\bar{1})$ снижает вклад диффузионной составляющей в рост ННК (см. [16]).

С целью сопоставления плотности ННК на различных гранях рассмотрим отношение суммарного объема ННК, приходящегося на единицу ростовой поверхности, к эффективной толщине осажденного слоя с учетом наклона грани по отношению к поверхности подложки. Данное отношение можно оценить по следующей формуле:

$$w = (\pi D^2/4) \cdot L \cdot n/h \cos \theta, \quad (1)$$

где D и L — характерные величины диаметра и длины ННК, n — плотность массива ННК, h — эффективная толщина осажденного слоя для данного образца, θ — угол наклона данной грани относительно плоскости поверхности подложки.

Отношение w в случае грани $(00\bar{1})$ составляет около 0.08 для первого и второго образцов, в случае грани $(\bar{1}\bar{1}\bar{3})$ — 0.08–0.09 для всех трех образцов, в случае грани $(11\bar{7})$ — 0.16 и 0.26 для первого и второго образцов соответственно, а в случае грани $(33\bar{1})$ — 0.39 для первого и третьего образцов. Указанные величины w объясняются, по-видимому, тем, что оставшая часть объема осаждаемого материала расходуется на формирование планарного слоя. В то же время для грани $(33\bar{1})$ второго образца, на которой наблюдается рост столбчатых структур, значение w близко к 1, что свидетельствует о необходимости учета дополнительно канала получения материала.

На рис. 4 приведен пример графика зависимости длины ННК от диаметра для грани $(11\bar{7})$, построенный для первого образца. Обратной пропорциональной

характер зависимости свидетельствует о преобладании диффузионного механизма роста ННК [15–16].

Таким образом, продемонстрирована возможность эпитаксиального роста массивов нитевидных нанокристаллов GaAs на наклонных гранях линейных мезоструктур. Показано, что рост GaAs ННК на гранях $(33\bar{1})$, $(11\bar{7})$ и $(\bar{1}\bar{1}\bar{3})$ происходит преимущественно в направлениях $\langle 111 \rangle_V$. Отмечается влияние поверхностной диффузии, сил поверхностного натяжения и смачивания на характер морфологии ННК.

Авторы выражают благодарность проф. В.Г. Дубровскому за оказанную поддержку в работе.

Список литературы

- [1] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Hara-guchi, M. Koguchi, H. Kakibayashi. *J. Appl. Phys.* **77**, 447 (1995).
- [2] Z.H. Wu, X. Mei, D. Kim, M. Blumin, H.E. Ruda, J.Q. Liu, K.L. Kavanagh. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3368 (2003).
- [3] И.П. Сошников, А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, Ю.Б. Самсоненко, В.М. Устинов. *ПЖТФ* **30**, 18, 28 (2004).
- [4] И.П. Сошников. *ПЖТФ* **31**, 15, 29 (2005).
- [5] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, А.В. Веретеха, А.Г. Гладышев, В.М. Устинов. *ФТТ* **48** 4, 737 (2006).
- [6] M. Piccin, G. Bais, V. Grillo, F. Jabeen, S. De Franceschi, E. Carlino, M. Lazzarino, F. Romanato, L. Businaro, S. Rubini, F. Martelli, A. Franciosi. *Physica E* **37**, 134 (2007).
- [7] S.A. Fortuna, X.L. Li. *Semiconductor Sci. Technol.*, **25**, 2, 024005 (2010).
- [8] E.I. Givargizov. *J. Cryst. Growth*, **31**, 20 (1975).
- [9] Е.И. Гиваргизов. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. Наука, М. (1977). 304 с.
- [10] А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. *Современная кристаллография*. Т. 3. Наука, М. (1980). 408 с.
- [11] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. *J. Cryst. Growth* **289**, 31 (2006).
- [12] B.J. Ohlsson, M.T. Björk, M.H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3335 (2001).
- [13] L. Schubert, P. Werner, N.D. Zakharov, G. Gerth, F.M. Kolb, L. Long, U. Gösele, T.Y. Tan. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4968 (2004).
- [14] А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, Ю.Б. Самсоненко, И.П. Сошников, В.М. Устинов. *ФТП* **38**, 10, 1256 (2004).
- [15] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. B* **71**, 20, 205325 (2005).
- [16] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов. *ФТП* **39**, 587 (2005).
- [17] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, А.А. Тонких, Ю.Б. Самсоненко, В.Г. Дубровский, В.М. Устинов, О.М. Горбенко, D. Litvinov, D. Gerthsen. *ФТТ* **47**, 12, 2121 (2005).
- [18] J. Noborisaka, J. Motohisa, T. Fukui. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 213102 (2005).
- [19] И.П. Сошников, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, В.Т. Барченко, А.В. Веретеха, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. *ПЖТФ* **32**, 12 (2006).

- [20] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, C.L. Lin. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3654 (2004).
- [21] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang. *Acad. Sci. USA* **101**, 39, 14017 (2004).
- [22] A.B. Greytak, C.J. Barrelet, Yat Li, C.M. Lieber. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 151 103 (2005).
- [23] Z.L. Wang. *Appl. Phys. A* **88**, 7 (2007).
- [24] D. Wallin, A. Fuhrer, L.E. Fröberg, L. Samuelson, H.Q. Xu, S. Hofling, A. Forshel. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 17, 172 112 (2007).
- [25] Z.L. Wang, X. Wang, Y. Qin, R. Yang. US Patent Application 20 090 066 195. Published 12.03.2009.
- [26] Z.L. Wang. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1388 (2010).
- [27] Y. Yang, J. Qi, W. Guo, Y. Gu, Y. Huang, Y. Zhang. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 12415 (2010).
- [28] P.A. Smith, C.D. Nordquist, T.N. Jackson, T.S. Mayer, B.R. Martin, J. Mbindyo, T.E. Mallouk. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1399 (2000).
- [29] X. Duan, Yu Huang, Yi Cui, J. Wang, C.M. Lieber. *Nature* **409**, 66 (2001).
- [30] К. Сангвал. Травление кристаллов: теория, практика, применение. Мир, М. (1990). 492 с.
- [31] J. Weertman, J.R. Weertman. *Elementary Dislocation Theory*. Oxford University Press, USA (1992). 232 p.
- [32] J.P. Hirth, J. Lothe. *Theory of dislocations*. Wiley, N. Y. (1982). 857 p.