

06;11

Некоторые особенности формирования нанометровых нитевидных кристаллов на подложках GaAs (100) методом МПЭ

© И.П. Сошников, А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин,
Ю.Б. Самсоненко, В.М. Устинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Институт аналитического приборостроения РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 26 марта 2004 г.

Проведено исследование процесса формирования нанометровых нитевидных кристаллов (ННК) на поверхности GaAs (100) методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Обнаружено существование начальной и развитой стадий роста ННК с двумя различными типами поверхностной морфологии — „зародышевых“ и „проросших“ ННК. Установлено, что на развитой стадии преимущественно формируются „проросшие“ ННК, которые ориентированы в направлениях $\langle 111 \rangle V$ и ограничены поверхностями (110) (включая верхнюю оконечность ННК), а в поперечном сечении образуют шестигранник с характерными размерами 50–300 nm. Обнаружено, что поперечный размер шестигранника может существенно отличаться от размеров капель AuGaAs. Соотношение продольных и поперечных размеров „проросших“ ННК может достигать величин порядка 150 и более. Следует отметить, что при превышении поперечными размерами нанометровых нитевидных кристаллов величины примерно 200 nm наблюдается слабое уменьшение их длины. Наличие двух типов морфологии поверхности с ННК указывает на неоднородный характер роста ННК на поверхности GaAs (100) в зависимости от размеров капель катализатора, эффективной толщины осаждаемого слоя GaAs и температуры роста.

Анизотропные полупроводниковые нитевидные кристаллы (англ. Whisker) являются перспективными объектами для создания различных микро- и оптоэлектронных приборов, например светоизлучающих и фотоприемных диодов, микрохроматографов, электронных многоострижных катодов и др. Впервые формирование нитевидных кристаллов было обнаружено в 50-е годы [1]. Комбинированный механизм роста нитевидных кристаллов с участием трех фаз был предложен Вагнером и Эллисом [2] и развит Гиваргизовым и Черновым [3,4] в виде феноменоло-

гической модели пар—жидкость—кристалл (ПЖК). Впоследствии рост нитевидных кристаллов изучался многими исследователями [3,5–7]. На раннем этапе становления технологии формирования нитевидных кристаллов не удавалось получать регулярных нитевидных кристаллов с характерными поперечными размерами, существенно меньшими 1000 nm, что не позволяло широко применять данные объекты. Единственным методом, позволившим получать нитевидно-подобные наноструктуры в то время, являлся метод формирования поверхностной морфологии при травлении некоторых видов кристаллов ионными пучками [8–10]. Работы, в которых наблюдалось формирование подобной морфологии, были сравнительно немногочисленными, а развитый подход нельзя было применить к полупроводниковым материалам GaAs и Si.

Особый интерес к ННК возник в последние 15–20 лет в связи с развитием новых эпитаксиальных технологий — газофазной эпитаксии (CVD, включая MOCVD) и молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), которые позволяют выращивать нитевидные кристаллы с характерными поперечными размерами порядка нескольких десятков нанометров [11–13]. Ранее нами было проведено исследование некоторых особенностей и закономерностей формирования нанометровых нитевидных кристаллов (ННК) на поверхности GaAs с ориентацией (111)В [14]. Настоящая работа является продолжением этого направления исследований. Ее основная задача — выявление возможности и особенностей формирования ННК на поверхности GaAs (100).

Ростовые эксперименты проводились на установке МПЭ ЭП1203. В качестве подложек использовались пластины арсенида галлия с ориентацией поверхности (100). В ростовой камере установки МПЭ с поверхности подложки удалялся оксидный слой при температуре 610°С в потоке As₄ и выращивался буферный слой GaAs толщиной ~ 250 nm при температуре 550°С. Затем поверхность образца покрывалась слоем мышьяка толщиной ~ 1 nm при температуре подложки < 200°С для предотвращения формирования естественного оксидного слоя при транспорте образцов из установки МПЭ в установку напыления золота (ВУП-5, НПО „Электрон“, Сумы, Украина). В установке ВУП-5 образцы предварительно нагревались до температуры $T \sim 260\text{--}270^\circ\text{C}$ в целях удаления слоя мышьяка, а затем, после охлаждения до температуры 110–140°С, на них напылялся слой золота. Толщина слоя золота составляла от 0.6 до 1.2 nm в соответствии с программой эксперимента. Контроль толщины напыляемого золота осуществлялся

методом измерения пропускания света. Точность измерений была не хуже чем $\Delta I/I \sim 0.1\%$, что соответствует ~ 0.2 nm при малой толщине слоя Au. Отметим, что картины дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО), полученные после осаждения золота, свидетельствуют об аморфной структуре поверхности, что может свидетельствовать как об аморфном состоянии осажденной пленки золота, так и о присутствии на поверхности оксидного слоя.

После напыления золотой пленки образцы вновь помещались в ростовую камеру установки МПЭ, где осуществлялся нагрев до $T \sim 610^\circ\text{C}$ для удаления окисного слоя GaAs и формирования капель Au с подрастворенным в них GaAs. После прогрева температура образцов понижалась до 550°C и осаждался слой GaAs (этап непосредственного роста ННК). Эффективная скорость роста GaAs составляла 1 монослой в секунду, соотношение потоков Ga и As₄ было $J_{\text{Ga}}/J_{\text{As}} \sim 1$. Указываемая в работе величина эффективной толщины осажденного слоя GaAs является толщиной выращенного слоя при планарном росте и может отражать интеграл потоков ростового материала. Отметим, что специальная проверка показала равенство скоростей планарного роста на поверхностях (100) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})V$.

Контроль за процессом формирования ННК осуществлялся *in situ* с помощью системы регистрации картин ДБЭО [15]. Отметим, что результаты ДБЭО демонстрируют эпитаксиальный рост ННК, когерентных с материалом подложки. Аналогичные результаты наблюдались и в других работах по росту НК [3–7].

Исследование поверхностной морфологии полученных образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе CamScan S4-90FE с полевым катодом в режиме регистрации вторичной электронной эмиссии при энергии зондирующего пучка 20 keV.

В результате проведенных исследований были обнаружены два основных типа морфологии ННК, которые приведены на рис. 1, *a* и *b* соответственно. Один тип морфологии (рис. 1, *a*) отличает образование вытянутых вдоль поверхности в направлениях $[1\bar{1}0]$ и $[\bar{1}10]$ зародышей ННК. Характерный размер зародышей ННК составляет порядка 200–300 nm в продольном и 50–150 nm в поперечном направлениях. При этом соотношение продольного и поперечного размеров зародышей ННК примерно равно 2. Отметим, что поперечные размеры рассматриваемых объектов соответствуют размерам капель AuGaAs. Плотность „зародышевых“ ННК составляет $5.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

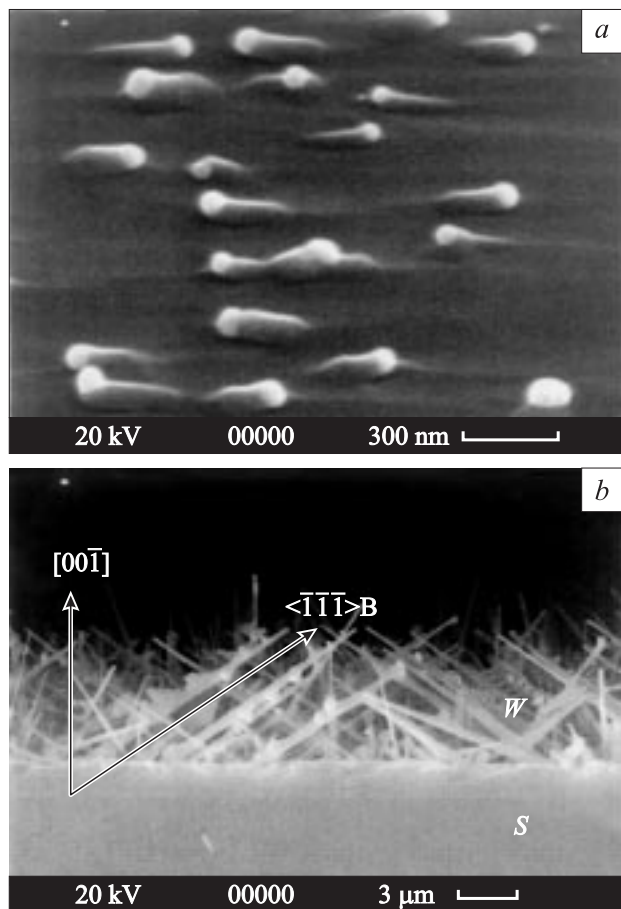


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхностной морфологии образцов после эпитаксиального осаждения слоя GaAs с эффективной толщиной 500 (*a* — в изометрии) и 1500 nm (*b* — в сечении) на поверхность Au-GaAs (100), полученные во вторичной электронной эмиссии. Образцы ориентированы вдоль сечения (110). *S* — подложка, *W* — нитевидные кристаллы.

Распределение капель Au-GaAs по размерам имеет максимум в области 65 nm, а характер распределения соответствует случаю формирования капель в результате двумерной поверхностной диффузии [16–18].

Второй тип морфологии (рис. 1, *b*) отличается образованием „проросших“ ННК, вытянутых в направлениях $[1\bar{1}1]$ и $[\bar{1}11]$ и ориентированных в плоскости $(1\bar{1}0)$. Наблюдается дендритное ветвление ННК (рис. 1, *b*) в направлениях $\langle 111 \rangle_V$. Характерное расстояние между ветвлениями составляет величину порядка 2000 nm. Исследование морфологии проросших ННК показывает, что они огранены плоскостями (110) с шестигранником в сечении (рис. 2, *a*). Отметим, что вершина ННК также имеет огранку плоскостями (110) (рис. 2, *b*). На вершине ННК, как видно из рис. 2, *b*, содержит каплю AuGaAs. Характерные размеры капель AuGaAs составляют величину порядка от 10 до 40 nm. Поперечный размер ННК составляет от 80 до 200 nm. Длина ННК составляет величину порядка 15 000 nm, т.е. примерно в 10–20 раз больше, чем эффективная толщина осажденного GaAs. Соотношение продольного и поперечного размеров „проросших“ ННК составляет величину порядка 150 и более, а их поверхностная плотность — $3.5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Отметим, что соотношение продольного и поперечного размеров „проросших“ ННК имеет немонотонный характер: при поперечных размерах ННК менее 200 nm мы наблюдаем увеличение продольных размеров, а при превышении поперечными размерами ННК величины около 200 nm наблюдается слабое снижение продольных размеров ННК. Помимо ННК, ориентированных в направлении $(111)_V$, наблюдается образование ННК, ориентированных в других кристаллографических направлениях, как правило, низкоиндексных $\langle 100 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$. Количество таких ННК в общем массиве невелико. Отметим, что структура (огранка, форма окончания) ННК в этом случае подобна той, которая наблюдается у ННК, ориентированных в направлении $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_V$ при небольшом изменении характерных поперечных размеров ННК. В частности, поперечные размеры ННК, которые ориентированы в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$, составляют примерно 80–120 nm. Формирование ННК, ориентированных в направлениях, отличных от $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_V$, вероятно, связано с ростом на протяженных дефектах, выходящих на поверхность кристалла.

Полученные результаты показывают, что на формирование ННК при выращивании методом МПЭ существенное влияние оказывают кристаллографические свойства материала, а выращивание ННК методом МПЭ принципиально отличается от методики формирования ионным травлением [8–10], когда формирование нитевидноподобных элементов морфологии происходит в направлении, параллельном вектору падения

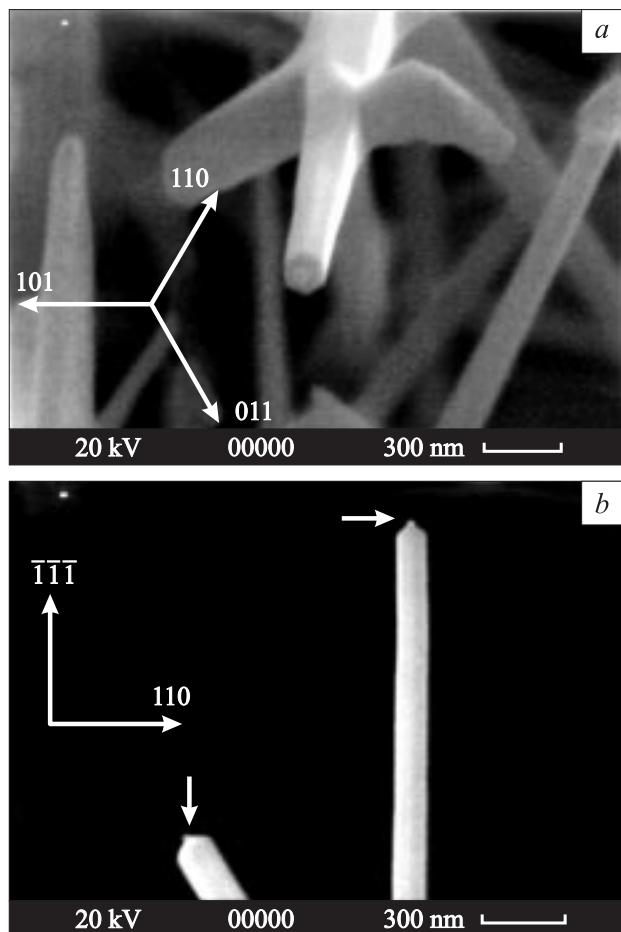


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения: *a* — „торца“ ННК; *b* — „верхней части“ ННК. Стрелками указаны наноклапты Au-GaAs.

ионного пучка, а их характерные размеры зависят от экспозиции облучения.

При осаждении слоя GaAs с эффективной толщиной около 500 nm наблюдается образование морфологии только первого типа — „заро-

дышевых“ ННК. При осаждении слоя GaAs с эффективной толщиной около 1500 nm наблюдается преимущественное формирование второго типа морфологии. Заметим, что скорость роста для ННК второго типа более чем в 15 раз превосходит скорость роста эпитаксиального слоя GaAs, что согласуется с моделью, предложенной в [19]. Сопоставление морфологических различий указывает на неоднородный характер процесса роста ННК на поверхности (100) в зависимости от эффективной толщины осаждаемого слоя, а именно скорость роста ННК при толщинах до 500 nm примерно равна скорости роста планарной структуры, при дальнейшем увеличении эффективной толщины осажденного слоя скорость роста ННК возрастает более чем в 15 раз. Отметим, что соотношение скоростей роста ННК (V_1) и планарного кристалла (V_2) оценивалось из соотношения изменений характерных размеров ННК (ΔL_1) и эффективной толщины осажденного слоя GaAs (ΔD_2) как

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\Delta L_1}{\Delta D_2}.$$

Отметим, что вблизи края образца наблюдается преимущественное формирование „зародышевых“ ННК. Такой характер морфологии может объясняться влиянием температурного градиента вблизи края образца.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность выращивать ориентированные ННК на поверхности GaAs(100) методом МПЭ. Обнаружено существование начальной и развитой стадий роста ННК с двумя различными типами поверхностной морфологии — „зародышевых“ и „проросших“ ННК. Показано, что ННК растут преимущественно в направлениях $\langle 111 \rangle B$ и имеют огранку плоскостями (110) (включая верхнюю часть), а в поперечном сечении образуют шестигранник с характерными размерами 50–300 nm. Обнаружено, что поперечный размер шестигранника может существенно отличаться от размеров капель AuGaAs. Соотношение продольных и поперечных размеров „проросших“ ННК может достигать величин порядка 150 и более. Следует отметить, что при превышении поперечными размерами ННК величины примерно 200 nm наблюдается слабое уменьшение их длины. Рост ННК по поверхности GaAs(100), по-видимому, носит неоднородный характер в зависимости от размеров капель катализатора, эффективной толщины осаждаемого слоя и температуры роста.

Авторы признательны О.М. Горбенко за оказанную помощь в проведении анализа изображений, а также В.М. Бусову и С.И. Трошкову за электронно-микроскопические измерения.

Работа проведена при частичной поддержке Российским фондом фундаментальных исследований и программы СПбНЦ РАН.

Список литературы

- [1] *Sears G.W.* // Acta Met. 1953. V. 1. P. 457.
- [2] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4 (5). P. 89.
- [3] *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
- [4] *Givargizov E.I.* // J. Cryst. Growth. 1975. V. 31. P. 20.
- [5] *Notzel R., Temmyo J., Tamamura T.* et al. // Nature. 1994. V. 369 (56). P. 131.
- [6] *Borle W.N.* // J. Appl. Phys. 1970. V. 41 (7). P. 3184.
- [7] *Гиваргизов Е.И.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222 (2). С. 319.
- [8] *Wada O.* // J. Phys. D. 1984. V. 17. P. 2429.
- [9] *Malherbe J.B.* // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 1994. V. 19 (3). P. 119.
- [10] *Soshnikov I.P., Lunev A.V., Gaevski M.E.* et al. // Proc. SPIE Symp. On Microlithography. 1997. V. 3048. P. 404.
- [11] *Мамутин В.В.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 18. С. 55.
- [12] *Cui Y., Lauhon L.J., Gudixsen M.S.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78 (15). P. 2214.
- [13] *Ohlsson B.J., Bjoerk M.T., Magnusson M.H.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79 (20). P. 3335.
- [14] *Тонких А.А., Цырлин Г.Э., Самсоненко Ю.Б., Сошников И.П., Устинов В.М.* // ФТП. 2004. Т. 38. В. 10. С. 113.
- [15] *Гурьянов Г.М., Демидов В.Н., Корнеева Н.П., Петров В.Н., Самсоненко Ю.Б., Цырлин Г.Э.* // ЖТФ. 1997. Т. 67 (8). С. 111.
- [16] *Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С.* // УФН. 1978. Т. 125 (3). С. 489.
- [17] *Лифшиц И.М., Слезов В.В.* // ЖЭТФ. 1958. Т. 35 (2). С. 479–92.
- [18] *Кукушкин С.А., Слезов В.В.* Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход). СПб.: Наука, 1996. 304 с.
- [19] *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 16. С. 41–50.