

Особенности картин электронной дифракции нитевидных нанокристаллов GaAs, выращенных на подложках Si (100) и (111) методом молекулярно-пучковой эпитаксии

© И.П. Сошников^{*,**}, Г.Э. Цырлин^{*,**,*}, А.А. Тонких^{*,**,*}, В.Н. Неведомский^{*},
Ю.Б. Самсоненко^{*,**,*}, В.М. Устинов^{*,**}

* Научно-образовательный комплекс „Санкт-Петербургский физико-технический научно-образовательный центр Российской академии наук“,
195220 Санкт-Петербург, Россия

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*** Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
190103 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ipsosh@beam.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 сентября 2006 г.

В окончательной редакции 15 ноября 2006 г.)

Методом дифракции быстрых электронов на отражение проведено исследование кристаллической структуры нитевидных нанокристаллов GaAs, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках Si (111) и Si (100). Установлено, что дифракционные картины в обоих случаях содержат суперпозицию систем рефлексов, характерных для гексагональной (вюрцит и/или 4H) и кубической (сфалерит) фаз GaAs. Показано, что при росте на Si (111) формируются нитевидные нанокристаллы с гексагональной (вюрцит и/или 4H) и кубической (сфалерит) фазами с одной и двумя ориентациями соответственно. В случае роста на подложках Si (100) обнаружена система нитевидных нанокристаллов GaAs с кубической фазой и пятью различными ориентациями, а также гексагональной фазы с восемью ориентациями в плоскостях подложки типа (110). Проявление двойственной кристаллической структуры в нитевидных нанокристаллах объясняется фазовыми переходами вюрцит-сфалерит и/или двойникованием кристаллитов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и программы РАН. Один из авторов (А.А.Т.) благодарит Минобрнауки РФ за поддержку проекта „Полупроводниковые наноструктуры — новые физические эффекты и приборы на их основе“.

PACS: 68.70.+w, 61.14.Hg, 81.05.Ea, 81.07.-b, 81.15.Ni

Проблемы, связанные с получением, исследованием и применением нитевидных нанокристаллов (ННК), представляют в настоящее время значительный интерес в связи с перспективами применения подобных объектов в ряде новых приложений. Например, рассматривается применение ННК для создания оптоэлектронных излучающих приборов на кремниевых подложках (лазеры и светодиоды) [1,2], одноэлектронных диодов и транзисторов [3,4], электронных эмиттеров [5,6], химико-биологических детекторов [7–9], для задач водородной энергетики и др.

Одним из наиболее широко применяемых методов роста ННК является метод молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) [10–17]. Важным аспектом выращивания ННК при использовании МПЭ является возможность *in situ* контроля структуры с помощью дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) [18]. Картины ДБЭО ННК дают возможность анализа структуры, но требуют расшифровки.

Представленная работа является развитием начатых ранее исследований [11–15], которые посвящены изучению процессов роста массивов ННК GaAs и AlGaAs на подложках GaAs с различной ориентацией поверхности ((100) и (111), (110), а также вицинальных по отноше-

нию к GaAs (100)). Данная работа нацелена на использование преимуществ встроенного метода анализа поверхности растущих кристаллов в методе МПЭ–ДБЭО для *in situ* исследований структурных особенностей выращиваемых ННК GaAs. Отметим, что в [3,15,17,19] при исследованиях методами просвечивающей электронной микроскопии была проведена расшифровка картин микродифракции электронов. Однако при работе с традиционными приборами ДБЭО, интегрированными в установки МПЭ, как правило, мы имеем дело с широким электронным пучком (~ 1 мм) и соответственно получаем картину с большой площади, что усложняет ситуацию.

Ростовые эксперименты проводились на установке МПЭ „ЭП1203“, оснащенной эффузионными источниками галлия, алюминия, индия, мышьяка и золота. Установка оснащена источником электронов, люминесцентным экраном и цифровой фотокамерой для фиксации картин электронной дифракции. Энергия зондирующего электронного пучка, используемого для исследования структуры образцов в данной работе, составляла 20 кВ.

В качестве подложек использовались полированные пластины кремния КДБ и КЭФ с ориентацией поверхности Si (111) и Si (100). Предэпитаксиальная подготовка

поверхности подложек проводилась по методу Шираки [20].

Исследование поверхностей морфологии проводилось методами растровой электронной микроскопии на микроскопах CamScan S4-90FE и Joel 6380LA. Для анализа и моделирования дифракции электронов использовалась программа DIAnaTEM [21].

Перед выращиванием ННК проводился отжиг подложек Si при температуре $T > 830^\circ\text{C}$, при которой происходило удаление окисного слоя. В результате данной процедуры картины ДБЭО демонстрировали характерные линейчатые рефлексы 2×1 для ориентации подложек Si (100) и 7×7 для ориентации подложек Si (111). Затем температура подложек понижалась до 560°C и проводилось осаждение одного монослоя Ga и 1–2.5 nm Au для формирования капель AuGa — катализаторов роста ННК. После формирования ансамбля капель AuGa проводилось осаждение Ga при температуре 560°C в условиях избытка As, обычных для планарного эпитаксиального роста. Эффективная толщина слоя GaAs составляла от 130 до 250 nm (в зависимости от программы эксперимента). Формирование и рост ННК сопровождалось переходом от линейчатых картин дифракции электронов к точечным, что объясняется изменением характера поверхностной морфологии от планарной к развитой, при которой процессы рассеяния электронов протекают в объеме ННК. Дальнейший рост ННК может приводить к выявлению доминантных систем рефлексов. Кроме того, отмечается некоторое размытие рефлексов, что, по-видимому, обусловлено изгибами ННК.

Пример растрового электронно-микроскопического изображения массива ННК, выращенного на поверхности Si (111), приведен на рис. 1. Можно видеть, что в данном случае образуется массив ННК GaAs. Характеристика массива ННК (плотность, диаметр и высота ННК) в основном определяются процессами формирования нанокластеров AuGa (температурой подложки, толщиной слоев Au и Ga, временем и температурой отжига и др. [11–17]). В наших экспериментах данные параметры изменялись от 10^5 до $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ (поверхностная плотность), от 250 до 5 nm (диаметр), до $20 \mu\text{m}$ (высота ННК GaAs на поверхности GaAs (111)). Как правило, ННК на подложке Si (111) растут нормально поверхности. Кроме того, наблюдается образование ННК с осями роста в плоскостях типа $\{110\}$ в направлениях, отклоняющихся от нормали к плоскости подложки (111) примерно на 19° , что близко к направлениям $\langle 2\bar{2}\bar{1}\rangle$ подложки. Отметим, что некоторые ННК при достаточной длине могут сростаться. Габитус ННК с осью роста $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ определяется шестью призматическими гранями $\{1\bar{1}0\}$ и имеет вид правильного шестигранника в сечении. Заметим, что аналогично [2,15–17,21–23] в большинстве других случаев ННК также имеют вид шестигранной призмы. Кроме того, как и в [2,15–17,22,23], отмечается рост отдельных ННК с ромбовидной призматической огранкой.

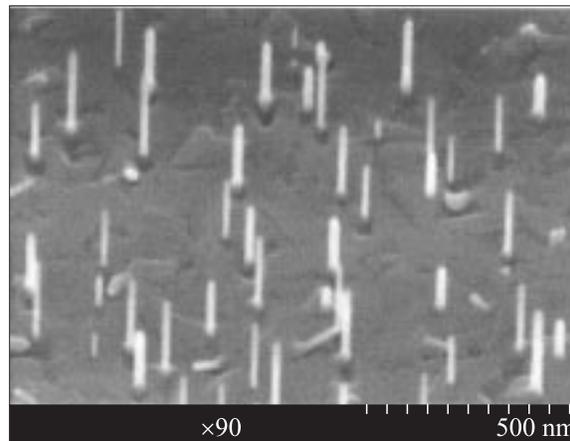


Рис. 1. РЭМ-изображение в изометрии образца с ННК GaAs, выращенными на подложке Si (111).

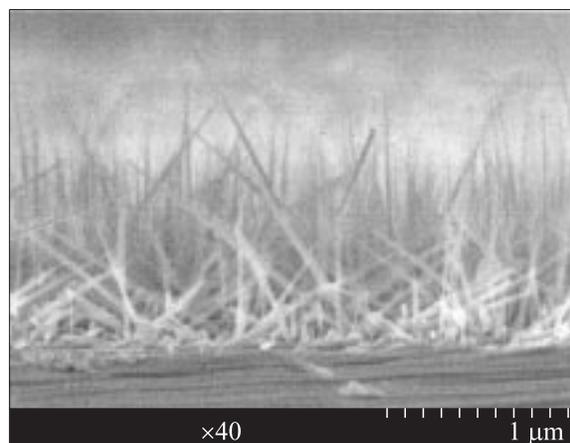


Рис. 2. РЭМ-изображение в изометрии образца с ННК GaAs, выращенными на подложке Si (100).

Для ННК на подложках Si (100) (рис. 2) характерен рост в четырех направлениях $\langle 111 \rangle$. Кроме того, наблюдаются ННК с осями роста в плоскостях типа (110), отклоненные от нормали к поверхности (100) примерно на $15, 19, 25$ и 35° . Плотность ННК варьируется от 10^5 до $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. При этом диаметр ННК может изменяться в пределах от 200 до 5 nm. Длина ННК при этом зависит от эффективной толщины осажденного слоя и может достигать $10 \mu\text{m}$ и более. Огранка ННК с осью роста, совпадающей с направлениями $\langle 111 \rangle$, определяется поверхностями (110).

Аналогичные результаты по направлениям роста и габитусу III-V ННК (GaAs, InAs, GaP, GaInAs) на подложках GaAs наблюдались в работах Гаваргизова [22,23].

Пример дифракционной картины электронов, полученной на образце с массивами ННК GaAs на подложках Si (111), приведен на рис. 3. Данная картина имеет характерный вид точечной дифракции, т. е. можно предположить, что рассеяние электронов происходит в

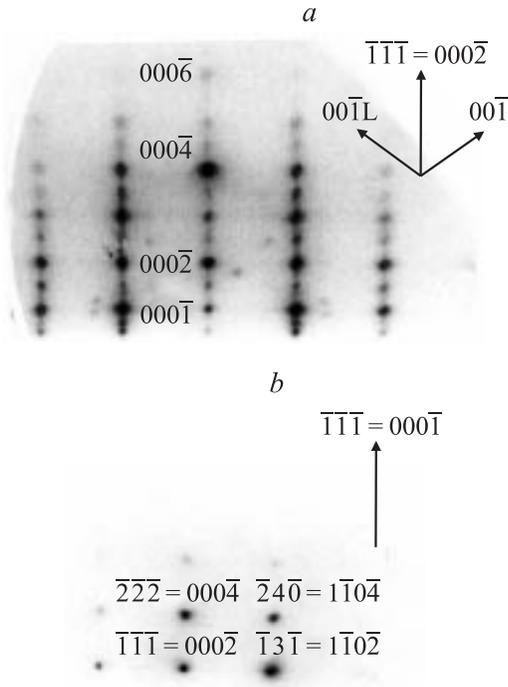


Рис. 3. Картина ДБЭО от образца с ННК GaAs, выращенными на подложке Si (111), в проекциях (110) (a) и (211) (b).

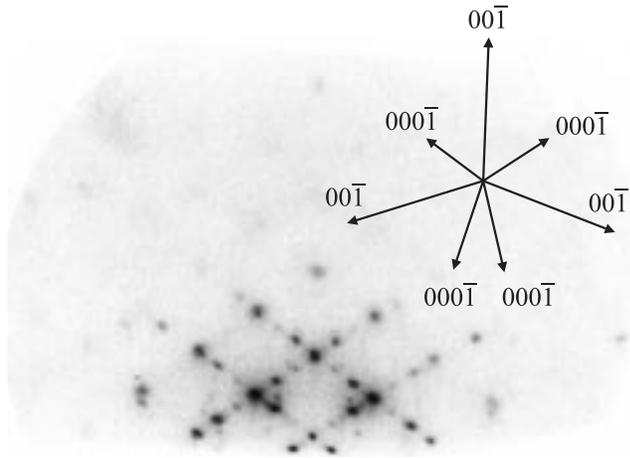


Рис. 4. Картина ДБЭО от образца с ННК GaAs, выращенными на подложке Si (100) в проекции (110).

небольших объемах, выступающих над поверхностью. Расшифровка дифракционной картины (рис. 3) показывает, что она является результатом суперпозиции дифракции на кристаллах с гексагональной (вюрцитной и/или 4H) симметрией в оси зоны [112̄0] и кубической (сфалеритной) в оси зоны <110>. Отметим, что наблюдаются две различные ориентации сфалеритной фазы с совпадающими осями <111>. Ось *c* гексагональной (вюрцитной и/или 4H) фазы соответствует оси [1̄1̄1̄] сфалеритных фаз и подложки. Наблюдается появление двух систем рефлексов, которые характерны для гексаго-

нальной фазы. Появление этих систем можно объяснить следующим образом. Ось ННК ориентирована так, что направление *c* гексагональной фазы отклоняется примерно на 45° от направления [111] подложки в обе стороны. Появление дополнительных рефлексов $3n; 0; -3n; 2k + 1$ (например, 0001, 0003, ...) объясняется многократным рассеянием электронов в объеме ННК (длина экстинкции $\xi \cong 1$ nm, характерные размеры ННК $d > 10$ nm), а также двойникованием и политипами в кристаллической структуре ННК [2,15–17,21].

Картина дифракции от образцов с массивом ННК GaAs, выращенным на подложках Si (100) (рис. 4), имеет более сложную структуру. Следует отметить, что наблюдаемые картины дифракции электронов в данном случае повторяются при повороте подложки на 90° вокруг оси, нормальной ее поверхности. Иначе происходит в случае роста ННК на подложках GaAs(100) [15–17], когда повторение картин дифракции электронов происходит при повороте подложки на 180°. Расшифровка картины дифракции показывает наличие суперпозиции картин дифракции гексагональной (вюрцитной и/или 4H) и сфалеритной фаз с различной ориентацией. При этом на картине дифракции наблюдается четыре различные ориентации оси *c* вюрцитной фазы и три сфалеритной фазы, а именно: 1) сфалеритная фаза с направлением оси [001], совпадающим с осью [001] подложки; 2) две вюрцитные фазы с направлением оси с совпадающим с осями подложки <111> в плоскости (110), нормальной направлению пучка электронов (~ 55° с осью [001] подложки); 3) две сфалеритные фазы с направлением оси [001], отклоняющимся от оси [001] подложки примерно на 109°; 4) две вюрцитные фазы с направлением оси *c*, отклоняющимся на ~ 165° от оси [001] подложки.

Наблюдаемые результаты можно объяснить следующим образом. Рост ННК происходит вдоль направления [111] для кубических кристаллов и вдоль оси *c* [0001] для гексагональных [2,15–17,21]. При росте ННК GaAs возможна трансформация фаз сфалерит–вюрцит и наоборот [2,15–17,21]. При двойной трансформации сфалерит–вюрцит–сфалерит кубические фазы могут различаться ориентацией в результате поворота плоскости (110) относительно оси роста [111] = [0001] на 180°, что приводит к появлению кубических фаз с направлением осей [100], различающимся на ~ 109°. Продолжение трансформаций по механизму сфалерит–вюрцит–сфалерит может приводит к возвращению кристаллографической ориентации, а также к дальнейшему повороту оси *c* на дополнительные 54.5°, т.е. угол между осями *c* и [100] подложки составит около 165 или 15°.

На подложке Si(100) под углом 54.5° к оси [001] выходит четыре оси <111>, вдоль которых наблюдается основной рост ННК. Если проекция электронного пучка на плоскость поверхности подложки совпадает с одним из направлений (110), то два направления роста типа <111> будут располагаться в нормальной пучку плоскости (110), а два других — в плоскости (11̄0). На рис. 5

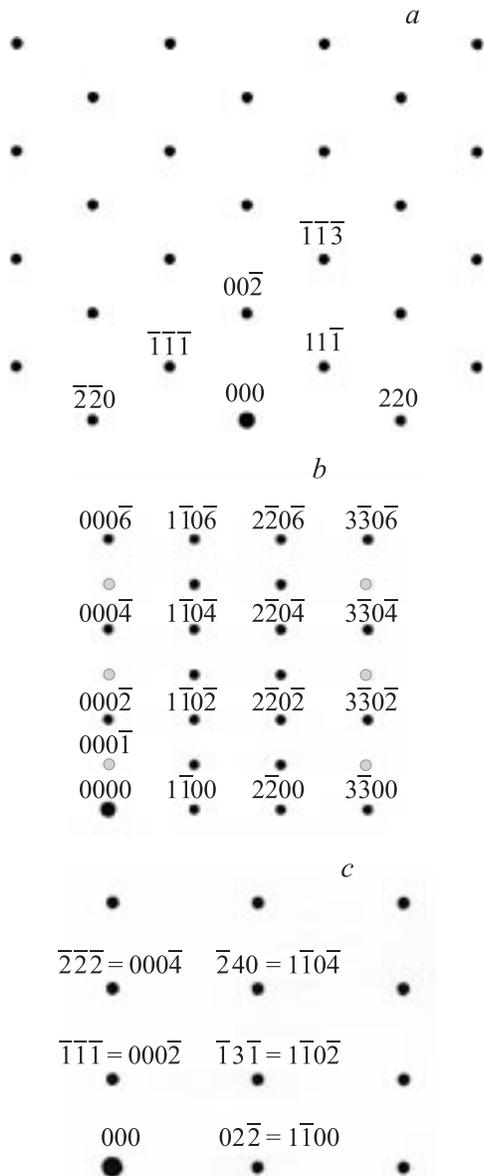


Рис. 5. Модельная картина дифракции электронов для сечения (110) сфалерита (*a*), сечения (11 $\bar{2}$ 0) вюрцита (*b*) (представлен только правый верхний квадрант) и сечений (1 $\bar{1}$ 00) вюрцита и (211) сфалерита (*c*) (представлен только правый верхний квадрант). Полупрозрачными кружочками отмечены „запрещенные“ дифракционные рефлексы.

приведены модельные картины дифракции электронов в вюрците и сфалерите для некоторых сечений. Видно, что дифракционные картины ННК вюрцитной фазы (сечение (211)), ориентированные в плоскости вдоль проекции электронного пучка, будут мало отличаться от дифракционной картины кубической фазы (сечение (110)). Дифракционные картины от ННК, ориентированных в нормальной к оси пучка электронов плоскости (110), дают характерную дифракционную картину, которая одинакова для вюрцитной (сечение (11 $\bar{2}$ 0)) и кубической фаз (сечение (110)). Наложение (суперпозиция)

элементарных картин дифракции электронов приведено на рис. 6 в соответствии с положениями предыдущего абзаца. Сопоставление рис. 3, 4 и 6 показывает, что достигается хорошее согласие между экспериментальными и модельными картинками.

Изменение направления оси *c* на 165°, наблюдаемое в дифракционных картинах ННК на подложках Si (100), позволяет предположить, что на поверхности могут расти ННК с направлением оси роста, отклоняющимся примерно на 15° от оси подложки [001] в плоскости (110).

Таким образом, в работе проведено исследование роста ННК на подложках Si (111) и (100) двумя методами: с помощью растровой электронной микроскопии и ДБЭО. Расшифровка дифракционных картин показала наличие в них системы рефлексов, характерных для комбинации (суперпозиции) вюрцитной и сфалеритной фаз GaAs. При этом на подложках с ориентацией поверх-

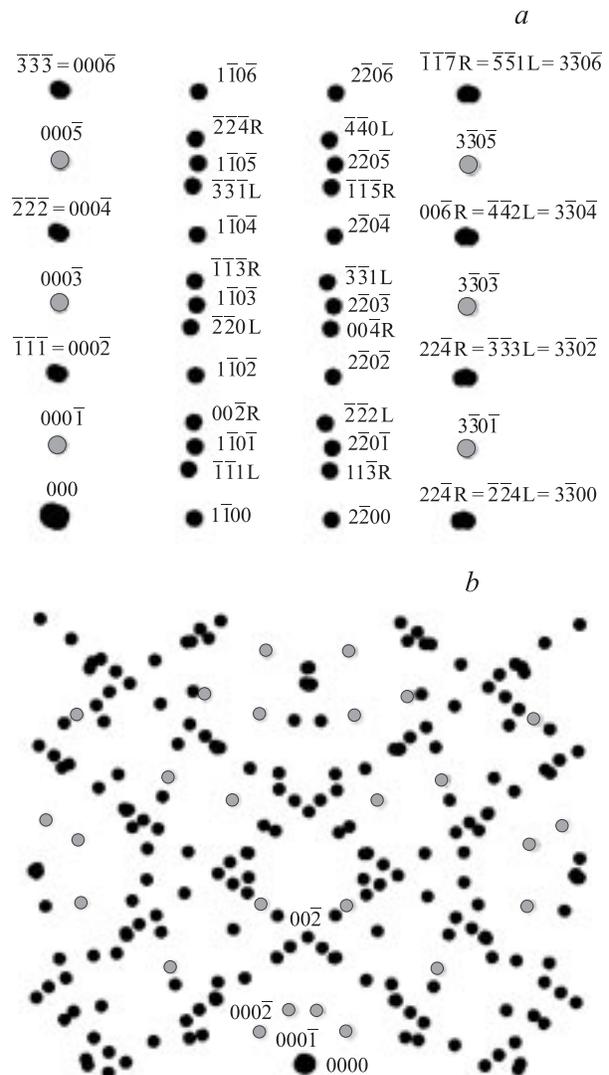


Рис. 6. Модельные картины дифракции для множества кристаллитов с вюрцитной и сфалеритной фазами на поверхности Si(111) (*a*) и (100) (*b*).

ности Si (111) продемонстрировано наличие вюрцитной фазы с осью c , ориентированной вдоль оси [111] подложки, а также кубической фазы с осью [111], ориентированной вдоль оси [111] подложки, и осями типа $\langle 100 \rangle$, которые ориентированы либо соосно направлению [100] подложки, либо осесимметрично относительно оси [111].

В результате анализа картин дифракции электронов, полученных на подложках Si (100), обнаружена система ННК с кубической фазой и пятью различными ориентациями, а также гексагональной фазы с восемью ориентациями в плоскостях подложки типа (110). Показано, что появление множественных ориентаций кристаллитов связано с фазовыми переходами вюрцит–сфалерит и двойникованием кристаллитов.

Авторы признательны В. Бусову, С. Трошкову и М. Чернышевой за проведение электронно-микроскопических исследований.

Список литературы

- [1] Y. Li, J. Xiang, F. Quang, S. Gradecak, Y. Wu, H. Yan, D.A. Blom, C.M. Lieber. *Nanoletters* **6**, 1468 (2006).
- [2] B.J. Ohlsson, M.T. Bjork, M.H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson, L.R. Wallenberg. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3335 (2001).
- [3] M.T. Bjork, B.J. Ohlsson, T. Sass, A.I. Persson, C. Thelander, M.H. Magnusson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1058 (2002).
- [4] H. Sakaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, L735 (1980).
- [5] R.B. Marcus, T.S. Ravi, T. Gimmer, K. Chin, D. Liu, W.J. Orvis, D.R. Ciarlo, C.E. Hunt, J. Trujillo. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 236 (1990).
- [6] E.I. Givargizov, A.N. Stepanova, L.N. Obolenskaya, E.S. Mashkova, V.A. Molchanov, M.E. Givargizov, I.W. Rangelov. *Ultramicroscopy* **82**, 57 (2000).
- [7] C.M. Lieber. *Nature Biotechnology* **23**, 1294 (2005).
- [8] 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).
- [9] Y.-K. Choi, J.S. Lee, J. Zhu, G.A. Somorjai, L.P. Lee, J. Bokor. *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 2951 (2003).
- [10] L. Schubert, P. Werner, N.D. Zakharov, G. Gerth, F.M. Kolb, L. Long, U. Gosele, T.Y. Tan. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4968 (2004).
- [11] 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).
- [12] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, V.M. Ustinov. *J. Cryst. Growth* **289**, 31 (2006).
- [13] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, А.В. Вертеха, А.Г. Гладышев, В.М. Устинов. *ФТТ* **48**, 737 (2006).
- [14] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, A.A. Tonkikh, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. B* **71**, 105 325 (2005).
- [15] 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**, 2121 (2005).
- [16] И.П. Сошников, А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, Ю.Б. Самсоненко, В.М. Устинов. *Письма в ЖТФ* **30**, 29 (2004).
- [17] J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Pere-Laperne, M.-N. Mérat-Combes, L. Travers, F. Glas. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 203 101 (2005).
- [18] Л. Ченг, К. Плог. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. Мир, М. (1989).
- [19] K. Hiruma, M. Yazawa, K. Naraguchi et al. *J. Appl. Phys.* **74**, 3162 (1993).
- [20] К. Сангвал. Травление кристаллов: теория, эксперимент, практика. Мир, М. (1990).
- [21] И.П. Сошников, О.М. Горбенко, А.О. Голубок, Н.Н. Леденцов. *ФТП* **35**, 361 (2001).
- [22] E.I. Givargizov. *J. Cryst. Growth* **20**, 217 (1973).
- [23] Е.И. Гиваргизов. *Кристаллография* **20**, 812 (1975).