

Исследование основных закономерностей формирования массивов нитевидных нанокристаллов GaAs методом магнетронного осаждения

© И.П. Сошников^{*,**}, Г.Э. Цырлин^{*,**,*}, В.Г. Дубровский^{*,**}, А.В. Веретеха^{****},
А.Г. Гладышев^{*}, В.М. Устинов^{*,**}

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

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

*** Институт аналитического приборостроения,
198103 Санкт-Петербург, Россия

**** Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ipsosh@beam.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 26 июля 2005 г.)

Показана возможность получения массивов нитевидных нанокристаллов (ННК) GaAs с плотностью до 10^9 cm^{-2} и характерными размерами от 300 до 10 000 nm в высоту и в поперечнике от 200 до 10 nm и менее у вершины. Характерная высота ННК изменяется пропорционально эффективной толщине осаждаемого материала и обратно пропорционально поперечному размеру вершины. Изучено влияние скорости осаждения, температуры и кристаллографической ориентации подложки. На основе анализа полученных зависимостей размеров делается вывод о диффузионном механизме формирования ННК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

PACS: 61.46.Nk, 81.05.Ea, 81.07.Bc, 81.15.Cd

Массивы нитевидных нанокристаллов (ННК) полупроводниковых материалов из-за своих уникальных свойств, которые связаны с геометрией и структурой объекта [1], представляют особый интерес для различных приложений, например, при создании полевых эмиттеров [2], одноэлектронных диодов и транзисторов [3], а также структур для микрохромотографии и наномеханики [4], химических и биологических сенсоров [5–7] и др.

Обычно такие структуры получают методами молекулярно-пучковой эпитаксии [8–13] или химического газотранспортного осаждения [1,14–17], которые отличает относительно высокая стоимость и/или проблемы экологической безопасности. Отметим, что иногда используют и другие методы, например, напыления лазерной абляцией [18]. Таким образом, задача поиска альтернативных экологически чистых и экономичных методов получения массивов ННК является актуальной и важной. Поэтому целью настоящей работы является развитие начатых в [19] исследований формирования массивов GaAs ННК методом магнетронного осаждения.

Формирование ННК может протекать либо по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [13–17], т.е. с сорбцией компонентов на промежуточном элементе капле-катализаторе и с 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 $V \sim (\alpha - \beta/D)^2$, где α и β — параметрические константы [1,12–15,20]. Для диффузионного механизма роста характерна обратная монотонно убывающая зависимость скорости роста ННК от поперечного размера, близкая к $V \sim (\gamma + \varepsilon/D)$, где γ и ε — параметры зависящие от условий роста [10,12,13]. ПЖК-механизм реализуется при использовании химического газотранспортного осаждения в условиях подавления роста на основной поверхности [1,13–16]. Диффузионный механизм роста или комбинация диффузионного и ПЖК-механизмов обычно реализуется при использовании молекулярно-пучковой эпитаксии [8–12,18,20]. Отметим, что в случае диффузионного механизма роста ННК основная поверхность может продолжать рост и являться одним из источников материала для ННК [12,13].

При магнетронном напылении GaAs реализуется осаждение частиц с высокой средней энергией (до 10 eV) [21,22], что должно приводить к росту диффузии адатомов на поверхности при слабой десорбции в области температур до $T \sim 600^\circ\text{C}$ [23]. Таким образом, при магнетронном осаждении ННК следует ожидать реализации преимущественно диффузионного механизма.

Эксперименты по осаждению полупроводниковых материалов GaAs проводились на установке ВУП 5М, оснащенной магнетроном постоянного тока и испарителем резистивного типа для напыления сверхтонких слоев Au. Отметим, что в качестве исходного матери-

ала использовалось золото 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 было не хуже $3 \cdot 10^{-6}$ Торг и возрастало до $6 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ Торг в условиях натекания аргона при работе магнетрона. Чистота рабочего газа аргона была не хуже 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 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{V}$ и (100) . С целью исключения влияния поверхностных загрязнений эти пластины подвергались химической обработке в органических растворителях, а так же в серноперекисном растворе и в растворе соляной кислоты ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} - 5 : 2 : 2$, $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} - 1 : 10$).

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, которая могла изменяться в пределах от 0.1 до $1 \mu\text{m}$. Увеличение скорости осаждения GaAs на этапе роста ННК от 0.4 до 4 ML/s (ML/s — монослой в секунду, $1 \text{ ML} = 0.35 \text{ nm}$) приводит к образованию плотно прилегающих кристаллитов с характерными размерами порядка нескольких микрометров (рис. 3). После этого 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 напылялся активационный слой 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 часов, не показали заметной разницы в результатах.

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

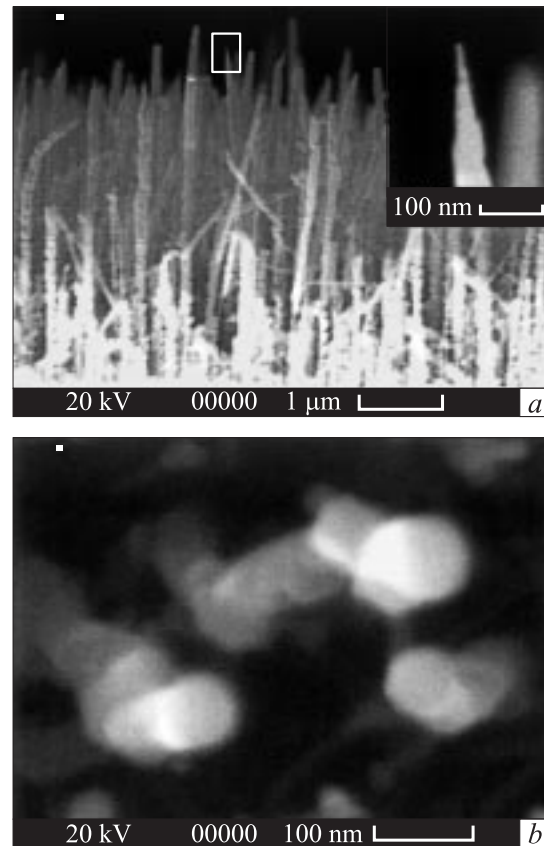


Рис. 1. РЭМ-изображение в геометрии „поперечного сечения“ (a) и „вид сверху“ (b) образца GaAs со сформированным на поверхности $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{V}$ массивом ННК в результате осаждения 1 nm Au и 170 nm GaAs при температуре и скорости осаждения 575°C и 0.35 ML/s соответственно.

Исследование дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) проводилось в установке ЭП1203, оснащенной системой анализа ДБЭО.

Исследования люминесцентных свойств образцов осуществлялись на специальной установке, оборудованной охлаждаемым Ge-диодом и оптическим криостатом. ФЛ возбуждалась импульсным YAG:Nd-лазером (плотность мощности до 100 W/cm^2) на линии $\lambda = 532 \text{ nm}$.

На рис. 1 приведен пример поверхностной морфологии, образующейся на GaAs $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{V}$. Видно, что на поверхности формируется массив ННК с характерной формой в виде призмы и/или усеченных конусов с малым углом раствора (менее 10°) и преимущественным направлением оси, совпадающим с кристаллографической осью $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{V}$. Отметим, что огранка ННК происходит по трем плоскостям $(\bar{1}10)$, в которых лежит ось роста ННК $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{V}$. Плотность ННК порядка 10^9 cm^{-2} . Характерные размеры ННК могут быть от 300 до 10 000 nm в высоту и около 200 nm в поперечнике у основания соответственно. Поперечные размеры вершин ННК составляют от 300 до 10 и менее nm. Отметим, что характерная высота ННК может превосходить эффективную толщину напыленного слоя полупроводника в 10 и более раз и

зависит от нее линейным образом в исследованном диапазоне.

На рис. 2 приведены результаты определения размеров элементов морфологии на образцах GaAs ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)В. Полученная зависимость высоты ННК h от диаметра

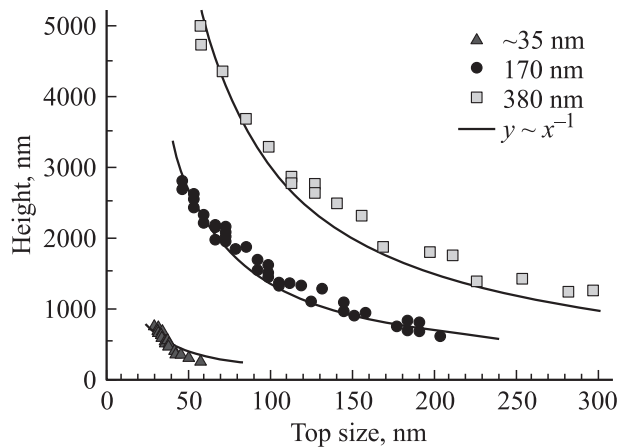


Рис. 2. Зависимость высоты GaAs ННК от размеров их вершин, выращенных на подложке GaAs ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)В в результате осаждения 1 nm Au, а также 35, 170 и 380 nm GaAs при температуре и скорости осаждения 575°C и 0.4 ML/s соответственно.

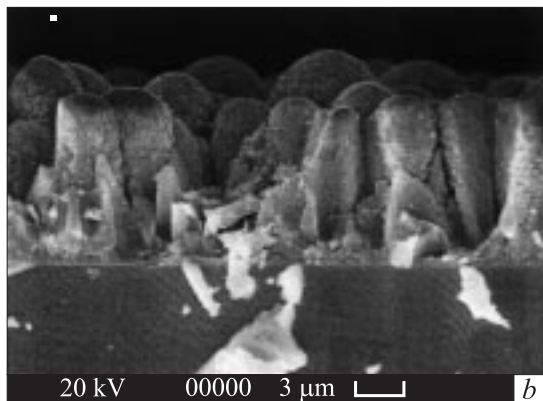
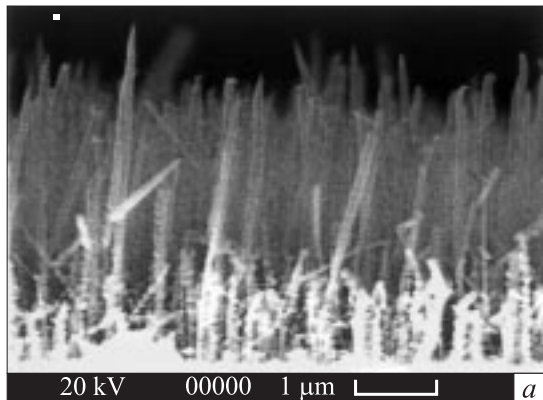
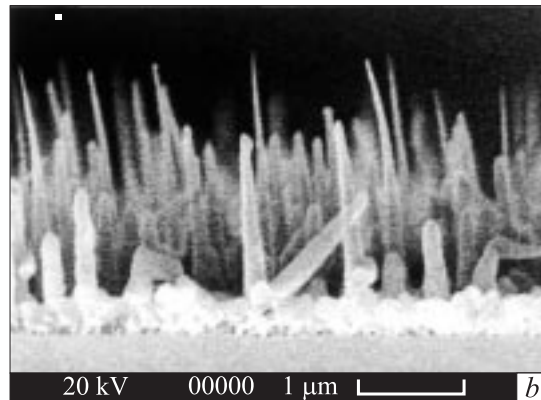
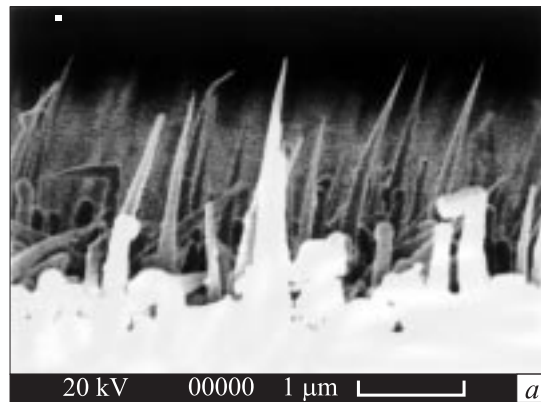


Рис. 3. РЭМ-изображение в геометрии „поперечного сечения“ морфологии, полученной на поверхности GaAs ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)В в результате осаждения 1 nm Au и GaAs при температуре роста 575°C со скоростью 0.4 (a) и 4 (b) ML/s.

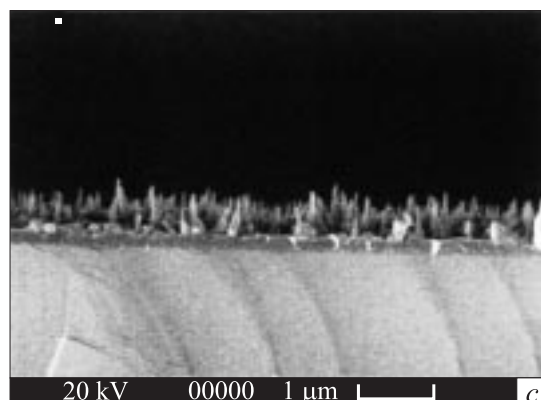


Рис. 4. РЭМ-изображение в геометрии „поперечного сечения“ морфологии, полученной на поверхности GaAs ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)В в результате осаждения 1 nm Au и GaAs при температурах роста 540 (a), 575 (b) и 630°C (c) и скорости осаждения 0.4 ML/s.

вершины D , которой практически совпадает с диаметром капле-катализаторов, имеет вид обратной пропорции ($h \sim D^{-1}$). Этот результат находится в хорошем согласии с моделью диффузионного механизма роста ННК Дубровского–Сибирева [12,13,20] и соответствует сделанному выше предположению о вероятном характере механизма роста ННК.

Увеличение скорости осаждения GaAs на этапе роста ННК с 0.4 до 4 ML/s приводит к образованию плотно прилегающих кристаллитов с характерными размерами

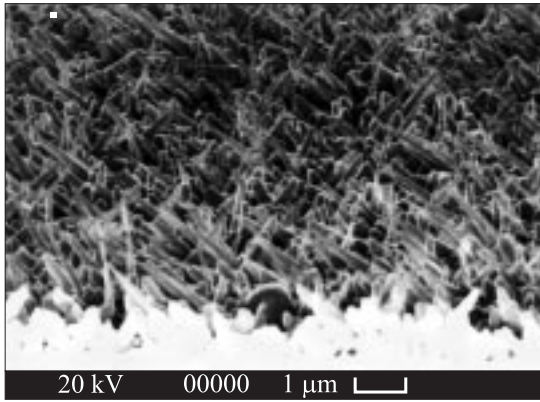


Рис. 5. РЭМ-изображения в изометрии морфологии, полученной на поверхности GaAs (100) в результате осаждения 1 nm Au и GaAs при температуре роста 575°C и скорости осаждения 0.4 ML/s.

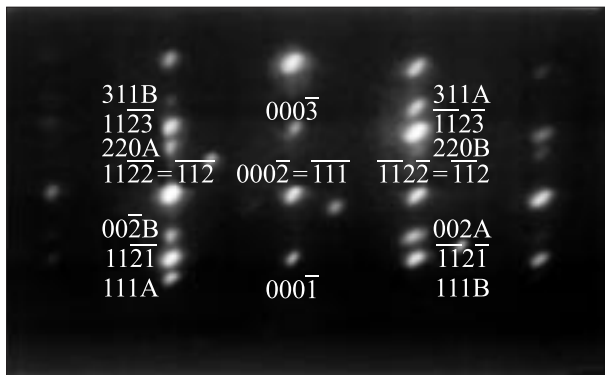


Рис. 6. Картина ДБЭО от поверхности GaAs ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)В с массивом ННК, полученная в проекции (110) (РЭМ-изображение поверхностной морфологии приведено на рис. 1).

порядка нескольких микрометров (рис. 3). Отметим, что изменение скорости осаждения GaAs в области до 1 ML/s приводит к изменению формы ННК от призматической до конусной. Этот результат объясняется ростом ННК в поперечном направлении вследствие ограничения диффузионного пробега при высоких скоростях осаждения и спонтанного возникновения центров нуклеации на боковых гранях ННК и основной поверхности образца.

Сопоставление результатов исследований поверхностной морфологии на образцах, выращенных при различных температурах (рис. 4), показывает, что при температурах выше 600°C происходит снижение скорости формирования ННК. Полученный результат объясняется влиянием десорбционных процессов и находится в согласии с теорией диффузионного роста ННК [12,13].

Исследования морфологии на поверхности GaAs (100) (рис. 5) показывают, что ННК преимущественно ориентированы в плоскости (110) вдоль направлений ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)В.

Однако встречаются ННК, ориентированные в плоскости (110) и/или нормальные к поверхности. Отметим, что размеры ННК, выращенных на поверхности (100), меньше, чем на поверхности ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)В.

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.

Пример характерной картины дифракции быстрых электронов от массива GaAs ННК приведен на рис. 6. Полученная картина характеризуется точечными рефлексами, что типично для случая сильно развитой поверхностной морфологии монокристаллических материалов. Анализ системы рефлексов показывает, что эти картины являются комбинацией дифракции на кубическом (сфалерит) и гексагональном (вюрцит и/или политип 4H) кристаллах. Отметим, что картины дифракции показывают наличие двух ориентаций кубической фазы развернутых друг относительно друга на 180° вокруг оси ННК. Характерное соотношение расстояний между рефлексами, идентифицируемые для гексагональной фазы, в латеральном и нормальном направлении равно 1.90 ± 0.05 . Полученное значение соответствует соотношению межплоскостных расстояний (0001)/(1120) в кристаллах GaAs вюрцита и/или политипа 4H. Детальное исследование образования гексагональной фазы GaAs проведено в [11].

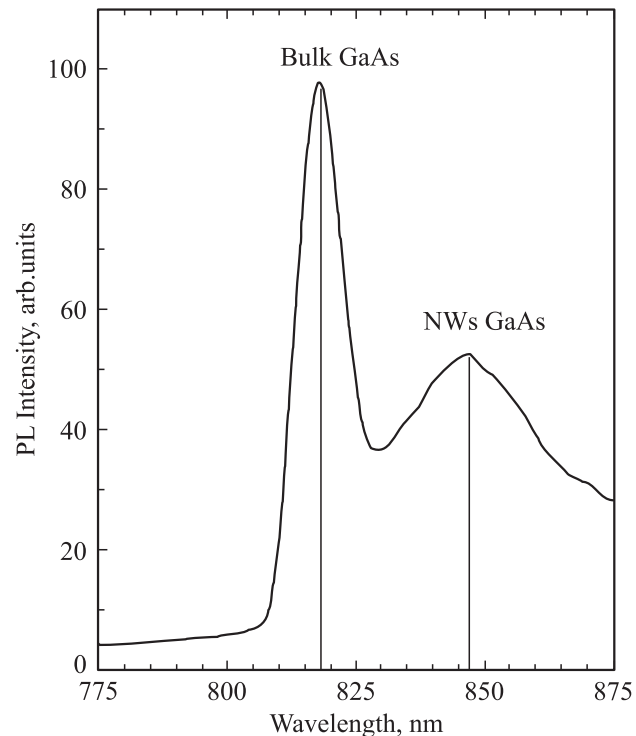


Рис. 7. Спектр фотолюминесценции образца GaAs ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)В с массивом ННК (РЭМ-изображение поверхностной морфологии приведено на рис. 1).

В исследованиях фотолюминесцентных спектров (рис. 7) на образцах с GaAs ННК обнаружена полоса излучения, которая смещена в красную область приблизительно на 30–50 meV относительно полосы люминесценции объемного GaAs. Появление полосы люминесценции свидетельствует о высоком качестве кристаллического совершенства массивов ННК. Красное смещение полосы люминесценции не может объясняться размерными эффектами, которые приводят к синему сдвигу, и, по-видимому, связано с образованием вюрцитной фазы GaAs в ННК.

Таким образом, в работе показана возможность получения массивов ННК с плотностью до 10^9 см^{-2} . Полученные ННК имеют вид конусов с характерными размерами от 300 до 10 000 nm в высоту и в поперечнике около 200 nm у основания и от 200 до 10 nm и менее у вершины. Показано, что высота ННК изменяется пропорционально эффективной толщине осаждаемого материала и обратно пропорционально поперечному размеру вершины. Полученные зависимости размеров ННК свидетельствуют о диффузионном механизме их формирования.

Авторы признательны В. Бусову и С. Трошкову за выполненные электронно-микроскопические исследования.

Список литературы

- [1] Е.И. Гиваргизов. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. Наука, М. (1977). 304 с.
- [2] R.B. Marcus, T.S. Ravi, T. Gmitter, K. Chin, D. Liu, W.J. Orvis, D.R. Ciarlo, C.E. Hunt, J. Trujillo. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 236 (1990).
- [3] Y. Cui, C.M. Lieber. *Science* **291**, 851 (2000).
- [4] C. Lieber. *Nature* **414**, 142 (2001).
- [5] 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).
- [6] Y.-K. Choi, J.S. Lee, J. Zhu, G.A. Somorjai, L.P. Lee, J. Bokor. *J. Vac. Sci. & Technol. B* **21**, 2951 (2003).
- [7] Zhiyong Fan, Jia G. Lua. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 123 510 (2005).
- [8] B.J. Ohlsson, M.T. Bjork, M.H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson, L.R. Wallenberg. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 20, 3335 (2001).
- [9] И.П. Сошников, А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, Ю.Б. Самсоненко, В.М. Устинов. Письма в ЖТФ **30**, 18, 28 (2004).
- [10] А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, Ю.Б. Самсоненко, И.П. Сошников, В.М. Устинов. ФТП **38**, 10, 1256 (2004).
- [11] 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 (2005).
- [12] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, A.A. Tonkikh, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. B* **71**, 205 325 (2005).
- [13] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов. ФТП **39**, 5, 587 (2005).
- [14] Е.И. Гиваргизов. Кристаллография **20**, 4, 812 (1975).
- [15] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.* **4**, 7, 89 (1964).

- [16] K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi, K. Ogawa, T. Katsuyama, M. Koguchi, H. Kakibayashi. *J. Appl. Phys.* **74**, 5, 3162 (1993).
- [17] С.М. Поляков, Е.Н. Лаверко, В.М. Марахонов. Кристаллография **15**, 3, 598 (1970).
- [18] Xiangfeng Duan, Jianfang Wang, Charles M. Lieber. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1116 (2000).
- [19] И.П. Сошников. Письма в ЖТФ **31**, 15, 29 (2005).
- [20] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *Phys. Rev. E* **70**, 031 604 (2004).
- [21] В.Т. Барченко, Ю.А. Быстров, Е.А. Колгин. Ионно-плазменные технологии в электронном производстве. Энергоатомиздат, СПб (2001). 332 с.
- [22] M.W. Tompson. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **18**, 411 (1987). [М.В. Томпсон. В кн.: Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых / Под ред. Е.С. Машковой. Мир, М. (1989). С. 186.]
- [23] Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series* / Ed. W. Martienssen. Group III: Condensed Matter. 42A3 (2001).