

Синтез методом молекулярно-пучковой эпитаксии $A^{III}B^V$ нитевидных нанокристаллов ультра малого диаметра на сильно рассогласованной подложке SiC/Si(111)

© Р.Р. Резник¹⁻⁴, К.П. Котляр¹, И.В. Штром^{1,3,6}, И.П. Сошников^{1,3,6}, С.А. Кукушкин⁵,
А.В. Осипов⁵, Г.Э. Цырлин¹⁻³

¹ Санкт-Петербургский Академический университет,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
190103 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

⁵ Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

⁶ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: moment92@mail.ru

(Получена 27 апреля 2016 г. Принята к печати 12 мая 2017 г.)

Впервые продемонстрирована принципиальная возможность роста $A^{III}B^V$ соединений на примере GaAs, AlGaAs и InAs нитевидных нанокристаллов на кремниевой подложке с нанометровым буферным слоем карбида кремния. Диаметр нитевидных нанокристаллов такого же состава оказался меньше, чем у подобных нанокристаллов, выращенных на кремниевой подложке. В частности, для InAs нитевидных нанокристаллов минимальный диаметр оказался менее 10 нм. Помимо этого, основываясь на спектре фотолуминесценции, было предположено, что, в случае роста AlGaAs нитевидных нанокристаллов на таких подложках, возникает сложная структура, благодаря самоорганизованному образованию в нитевидных нанокристаллах областей разного состава по алюминию.

DOI: 10.21883/FTP.2017.11.45104.18

1. Введение

Нитевидными нанокристаллами (ННК), или нановискерами (НВ) [1], называют кристаллы с поперечным размером порядка 10–100 нм и длиной, на порядок и более превосходящей поперечный размер. В последнее время нитевидные нанокристаллы привлекают особое внимание исследователей, что объясняется их уникальными свойствами [2]. Такие уникальные свойства ННК связаны прежде всего с высокими значениями отношения высоты и диаметра в нанометровом диапазоне размеров [1]. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы, обладающие таким высоким соотношением размеров, имеют большие перспективы применения в различных микроэлектронных, оптоэлектронных и аналитических приборах. На основе таких ННК можно создавать полевые транзисторы (Si [3] и Ge [4]), гетеробиполярные транзисторы, фотовольтаические [5] элементы и светоизлучающие устройства (III–V [6–8]), Si-биосенсоры [9], сверхбыстрые интегральные схемы [10], электрооптические наносистемы [11] и другие функциональные наноразмерные устройства [12].

В настоящее время ННК выращиваются в основном методами газофазной эпитаксии (ГФЭ) или молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на поверхностях,

активированных каплями катализатора роста. Такие технологии выращивания позволяют интегрировать полупроводниковые приборы на основе $A^{III}B^V$ с кремниевой микро- и наноэлектроникой [13]. Процесс формирования ННК состоит из следующих этапов [1]. На первом этапе на подготовленную поверхность полупроводника (например, Si(111)) наносится каталитическое вещество (например, Au). На втором этапе система нагревается до температуры выше эвтектики и на поверхности образуются капли раствора материала подложки с катализатором (Au–Si). На третьем этапе производится осаждение полупроводникового материала (Si) на поверхность. При этом рост на поверхности под каплей происходит во много раз быстрее, чем на неактивированной поверхности, что и приводит к образованию одномерных ННК.

В своем большинстве ННК, вследствие достаточно большого диаметра (обычно превосходящего или сравнимого с длиной волны де Бройля объемного материала) представляют собой не одномерные, а квазиодномерные наноматериалы. Для наиболее полного применения ННК как квантовых материалов необходимо уменьшать их поперечный диаметр. Как было показано в работах [14,15], критический диаметр капли катализатора, под которой может формироваться нитевидный нанокристалл, зависит от соотношения постоянных решеток материалов

подложки ННК и уменьшается с увеличением этого соотношения. Таким образом, следует ожидать, что дальнейшее рассогласование по постоянной решетки подложки и материала ННК приведет к уменьшению диаметра выращенных ННК. К тому же, благодаря релаксации механических напряжений на гранях нитевидных нанокристаллов, дальнейшее увеличение рассогласования не приведет к образованию дефектов в выращенных наноструктурах [13].

В данной работе с целью уменьшения диаметра $A^{III}B^V$ (GaAs, AlGaAs и InAs) нитевидных нанокристаллов для роста методом молекулярно-пучковой эпитаксии были использованы гибридные подложки кремния ориентации (111) с нанометровым буферным слоем карбида кремния. Для данных гибридных подложек рассогласование по постоянной решетки с $A^{III}B^V$ соединениями значительно больше, чем для обычной кремниевой подложки (так, для GaAs и AlGaAs — 44% (для кремния — 4%), для InAs — 48% (для кремния 11%).

2. Экспериментальные методы

Формирование буферного слоя SiC на подложке Si(111) происходило по методу, разработанному и описанному в работах [16–18]. Данный метод получения пленок карбида кремния на кремнии принципиально отличается от всех существующих на сегодняшний день способов и технологий выращивания монокристаллов, пленок и наноструктур. В его основе лежит идея замещения части атомов кремния на атомы углерода внутри кремниевой подложки. Для реализации данного подхода в межузельную позицию решетки кремния предварительно внедряют атом углерода, а соседний с ней атом кремния удаляют, создавая кремниевую вакансию. При этом в приповерхностной области кремниевой решетки образуется ансамбль дилатационных диполей — устойчивых комплексов, состоящих из центров дилатации — атома углерода в межузельной позиции и кремниевой вакансии. В кристалле кубической симметрии эти два центра дилатации упруго взаимодействуют друг с другом. В частности, если дилатационные диполи расположены перпендикулярно плоскости (111) кремния, то они притягиваются друг к другу и практически вся дилатационная упругая энергия, возникшая из-за внедрения атома углерода и образования вакансии, релаксирует. Синтез подобного рода упругих диполей осуществляется при помощи химической реакции между кремнием и монооксидом углерода. Скорость данной химической реакции максимальна по направлению, вдоль которого дилатационные диполи притягиваются ([111] подложки Si). После завершения процесса химического превращения механические диполи, выполнившие свою роль, распадаются на пленку карбида кремния и поры под ее поверхностью. Ориентацию пленки при этом задает „старая“ кристаллическая структура исходной матрицы Si, а не только поверхность подложки, как это обычно

реализуется в традиционных методиках выращивания пленок. Температура и давление газа выбираются так, чтобы процесс зарождения зародышей SiC и пор протекал одновременно и с одинаковой скоростью. Образование упругих диполей „атом углерода–вакансия Si“ позволяет получать пленки карбида кремния высокого качества. Одним из важнейших свойств нано-SiC синтезированных методом замещения атомов, является уникальная возможность выращивания не только кубического, но и ряда гексагональных политипов SiC [17,18].

Ростовые эксперименты по росту трех образцов GaAs, AlGaAs и InAs ННК на описанных выше подложках проводились на установке молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) Compact21 фирмы Riber, оснащенной отдельной камерой металлизации с эффузионным источником золота, транспортировать из которой образец в ростовую камеру, оснащенную эффузионными источниками галлия, алюминия, индия и мышьяка, можно без нарушения условий вакуума. Процедура предварительной очистки и формирования капель-катализаторов была одинакова для всех трех образцов. На первом этапе загруженная в камеру металлизации подложка нагревалась до 950°C для термической очистки. Давление в камере в этот момент составляло $1 \cdot 10^{-7}$ Торр. Затем температуру подложки понижали до 550°C и напыляли тонкий слой золота, после чего, перед охлаждением подложки, выдерживали паузу в течение минуты при той же температуре для формирования нанометровых капель на поверхности для последующего роста ННК по механизму пар–жидкость–кристалл [19]. После транспортировки подложки со сформированными каплями катализатора в ростовую камеру без нарушения условий вакуума подложка нагревалась до ростовой температуры. В случае синтеза GaAs ННК она составила 530°C, AlGaAs ННК — 510°C и InAs ННК — 270°C. После стабилизации температуры подложки открывались заслонки соответствующих материалов, и начинался рост ННК. Поток галлия при росте GaAs ННК соответствовал скорости роста планарного слоя GaAs 2 Å в секунду. Величина потока алюминия при синтезе AlGaAs ННК составляла 30% от суммарного потока Al и Ga, который был эквивалентен скорости роста планарного слоя AlGaAs 1 монослой в секунду. В случае InAs ННК поток In на поверхность подложки соответствовал скорости роста двумерного слоя 0.3 монослой в секунду. Время роста для GaAs, AlGaAs и InAs ННК составило 14, 10 и 10 мин соответственно.

Для исследования поверхности во время проведения ростовых экспериментов (*in situ*) использовался метод дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). По изменениям ДБЭО картин было видно, что формирование нитевидных нанокристаллов в смешанной фазе начиналось уже после 30 с роста. Исследование поверхностной морфологии полученных образцов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Supra25 фирмы Zeiss.

Оптические свойства полученных массивов ННК исследовались с помощью метода низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ). Измерения проводились на специальном оптическом стенде, включающем дисперсионный спектрометр, собранный на базе монохроматора МДР-204-2 фирмы ЛОМО Фотоника. ФЛ возбуждалась непрерывными Nd:YAG-лазером с длиной волны возбуждения 532 нм. В качестве фотоприемника использовался фотоэлектронный умножитель Hamamatsu R928. Возбуждение и детектирование сигнала ФЛ проводились в нормальной геометрии. Измерения проводились при температуре 10 К, для их проведения образцы с ННК помещались в гелиевый криостат замкнутого цикла.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a–c* приведены типичные РЭМ изображения выращенных массивов GaAs, AlGaAs и InAs ННК соответственно. Из рис. 1, *a* видно, что GaAs ННК сформировались как в направлении (111), так и в других направлениях, их диаметр оказался однородным по всей длине нанокристаллов, среднее значение составило 35 нм, что в ~ 3 раза меньше, чем у GaAs ННК, выращенных на кремниевой подложке (110 нм) [14]. Массив GaAs нанокристаллов на гибридной подложке обладает поверхностной плотностью $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, в то время как средняя высота ННК составляет 2 мкм.

Результаты исследований морфологических свойств выращенных массивов AlGaAs ННК, приведенные на рис. 1, *b*, показали, что, как и в случае GaAs ННК, AlGaAs нанокристаллы сформировались в различных направлениях, и их средняя высота составляет 2 мкм. Однако массивы таких ННК обладают меньшей поверхностной плотностью — порядка $6 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Кроме того, выращенные AlGaAs ННК обладают конусообразной формой, их средний диаметр в основании составляет 80 нм, а у вершины — 15 нм. Это связано с различием коэффициентов миграции по поверхности адатомов Ga и Al, вследствие чего происходит неравномерный боковой рост [20]. Тем не менее диаметр AlGaAs ННК, выращенных на подложке SiC/Si(111), значительно меньше диаметра таких ННК, выращенных на кремнии (100–120 нм) [21].

На рис. 1, *c* приведено РЭМ изображение InAs нитевидных нанокристаллов, выращенных на гибридной подложке SiC/Si(111). Из-за значительного рассогласования InAs и SiC по постоянным решетке критический диаметр капли, под которой возможен рост когерентных ННК, очень мал, поэтому плотность InAs ННК оказалась крайне низкой. Диаметр таких InAs ННК не удалось точно определить с помощью растрового электронного микроскопа, так как ННК периодически колебались под воздействием электронного пучка микроскопа. Можно лишь смело утверждать, что их диаметр составляет менее 10 нм, что меньше длины волны де Бройля для InAs. Для точного определения диаметра InAs ННК, вы-

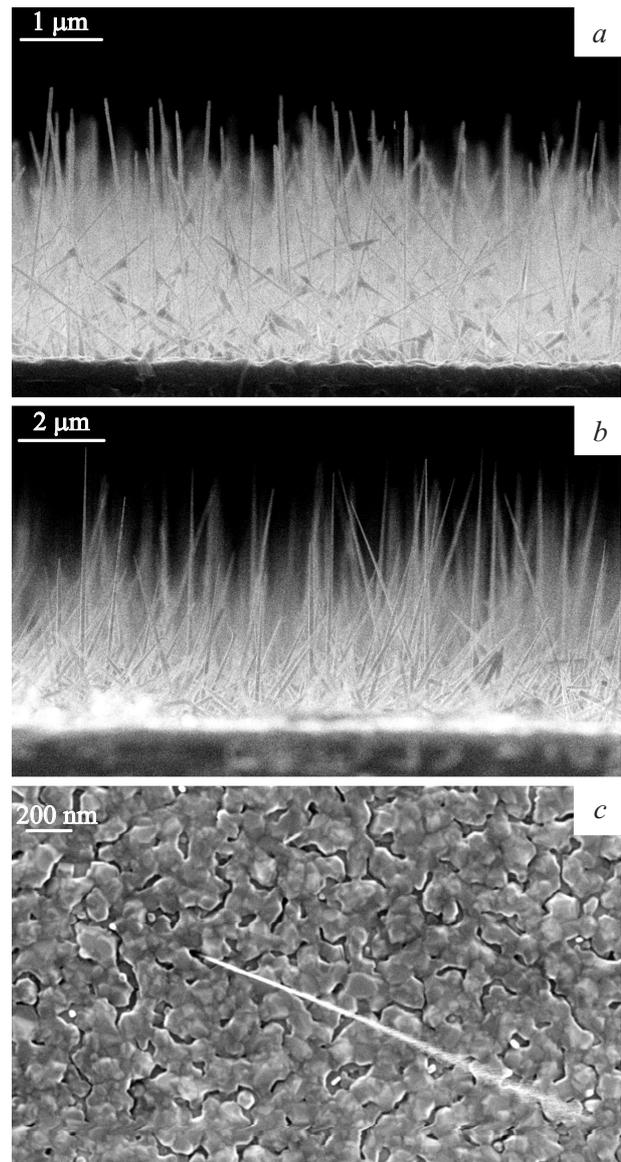


Рис. 1. РЭМ изображения массивов ННК, выращенных на гибридной SiC/Si(111) подложке: *a* — GaAs ННК, *b* — AlGaAs ННК, *c* — InAs ННК.

ращенных на гибридной подложке SiC/Si(111), необходимо проведение измерений с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Тем не менее морфологические исследования выращенных образцов показали, что увеличение рассогласования по постоянным решетке между материалами подложки и ННК ведет к радикальному уменьшению поперечного размера последних.

Изучение спектров фотолюминесценции (ФЛ) массивов AlGaAs ННК на гибридной подложке SiC/Si(111) показало интересный результат. Спектры низкотемпературной ФЛ выращенных AlGaAs ННК на подложке SiC/Si(111) и AlGaAs ННК на Si(111) одинакового состава приведены на рис. 2. Как было ранее установлено в работе [21], AlGaAs ННК с достаточно большим

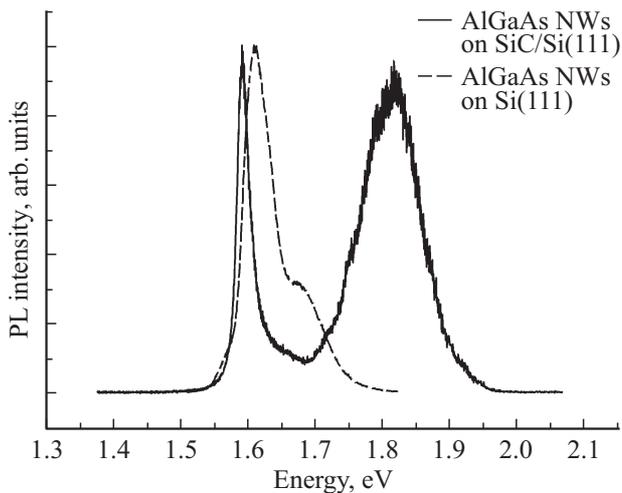


Рис. 2. Спектры низкотемпературной ФЛ от массивов AlGaAs ННК, выращенных на SiC/Si(111) и Si(111) подложках.

содержанием Al обладают структурой типа стержень-оболочка при росте на подложке кремния (111), где содержание Al в оболочке близко к номинальному, а в стержне значительно ниже [20,21]. В нашем случае оказалось, что помимо пика на 1.6 эВ, соответствующего составу по алюминию около 0.1 [22], спектр имеет дополнительный пик на 1.81 эВ, соответствующий, по видимому, AlGaAs с другой долей алюминия. Полосу ФЛ на 1.6 эВ мы соотносим с излучением из стержня, а более высокоэнергетическую на 1.81 эВ с излучением из оболочки. Такая полоса соответствует излучению из AlGaAs с составом по Al около 0.22 [22], что хорошо коррелирует с опубликованной нами ранее работой [21]. Однако в оболочке ННК AlGaAs наблюдается флуктуация состава Al. Возможная причина образования пространственно неоднородных оболочек AlGaAs ННК, разные части которого обладают разными составами в твердом растворе, описана в работах [23–25]. В этих работах авторы показали, что при росте AlGaAs оболочки нитевидного нанокристалла могут самоорганизованно образовываться как области, обогащенные алюминием, чередующиеся слои разного состава толщиной в несколько ангстрем, AlGaAs квантовые точки, с меньшим составом по алюминию по сравнению со средним составом в ННК. В результате размерного квантования пик фотолюминесценции от таких квантовых точек смещается в область 1.8–1.95 эВ, что согласуется с энергией дополнительного пика ФЛ, обнаруженного в выращенных нами AlGaAs ННК. Во всех этих случаях достаточно широкая полоса (~120 мэВ) коротковолнового излучения состоит из большого числа дискретных линий, соответствующих излучению одиночных уровней нуль-мерных объектов, неоднородных по составу и размерам. Различить отдельные дискретные уровни нам не удалось из-за недостаточной разрешающей способности оптической установки. Для того

чтобы подтвердить предположение о том, что излучение ФЛ происходит из нульмерных объектов оболочки AlGaAs, планируется проведение исследования структурных свойств выращенных ННК методом просвечивающей микроскопии.

4. Заключение

Таким образом, нами впервые была продемонстрирована принципиальная возможность роста $A^{III}B^V$ соединений, а именно GaAs, AlGaAs и InAs, на кремниевой подложке с буферным слоем карбида кремния. Подтвердилось, что увеличение рассогласования по постоянным решеткам между материалами подложки и нитевидных нанокристаллов приводит к уменьшению поперечного размера ННК. В частности, для InAs ННК минимальный диаметр оказался менее 10 нм. Помимо этого было предположено, что в случае роста AlGaAs ННК возникает сложная структура вследствие самоорганизованного образования областей с разной мольной долей алюминия в твердом растворе.

Рост структур и исследование оптических свойств были выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (в рамках выполнения государственного задания № 16.2483.2017/ПЧ). Частично измерения структурных свойств ННК были выполнены при поддержке РФФИ (грант № 16-29-03113 офи-м).

Список литературы

- [1] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi. *J. Appl. Phys.*, **77**, 447 (1995).
- [2] K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi, K. Ogawa, T. Katsuyama, M. Koguchi, H. Kakibayashi. *J. Appl. Phys.*, **74**, 3162 (1993).
- [3] G. Zheng, W. Lu, S. Jin, C.M. Lieber. *Adv. Mater.*, **16**, 1890 (2004).
- [4] A.B. Greytak, L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, C.M. Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4176 (2004).
- [5] G.E. Cirlin, A.D. Bouravleuv, I.P. Soshnikov, Yu.B. Samsonenko, V.G. Dubrovskii, E.M. Arakcheeva, E.M. Tanklevskaya, P. Werner. *Nanoscale Res. Lett.*, **2**, 360 (2010).
- [6] 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).
- [7] Y. Cui, C.M. Lieber. *Science*, **291**, 851 (2001).
- [8] S. Gradecak, F. Quin, Y. Li, H.-G. Park, C.M. Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 173111 (2005).
- [9] E. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, C.M. Lieber. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 14017 (2004).
- [10] R.S. Friedman, M.C. Mc Alpine, D.S. Ricketts, D. Ham, C.M. Lieber. *Nature*, **434**, 1085 (2005).
- [11] Y. Huang, C.M. Lieber. *Pure Appl. Chem.*, **76**, 2051 (2004).
- [12] D. Whang, S. Jin, C.M. Lieber. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 4465 (2004).

- [13] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. ФТП, **12**, 1585 (2009).
- [14] G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, A.D. Bouravleuv, J.C. Harmand, F. Glas. Phys. Status Solidi RRL, **4**, 112 (2009).
- [15] L.C. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N.P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain. Appl. Phys. Lett., **90**, 043115 (2007).
- [16] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ, **50**, 1188 (2008).
- [17] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. ФТТ, **56**, 1457 (2014).
- [18] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D: Appl. Phys., **47**, 313001 (2014).
- [19] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. ФТП, **43**, 1585 (2009).
- [20] Г.Э. Цырлин, И.В. Штром, Р.Р. Резник, Ю.Б. Самсоненко, А.И. Хребтов, А.Д. Буравлев, И.П. Сошников. ФТП, **11**, 1441 (2016).
- [21] V.G. Dubrovskii, I.V. Shtrom, R.R. Reznik, Yu.B. Samsonenko, A.I. Khrebtov, I.P. Soshnikov, S. Rouvimov, N. Akopian, T. Kasama, G.E. Cirlin. Cryst. Growth Design, **16**, 7251 (2016).
- [22] L. Pavesi, M. Guui. J. Appl. Phys., **10**, 4779 (1994).
- [23] M. Heiss, Y. Fontana, A. Gustafsson, G. Wüst, C. Magen, D.D. O'Regan, J.W. Luo, B. Ketterer, S. Conesa-Boj, A.V. Kuhlmann, J. Houel, E. Russo-Averchi, J.R. Morante, M. Cantoni, N. Marzari, J. Arbiol, A. Zunger, R.J. Warburton, d A. Fontcuberta i Morral. Nature Materials, **5**, 439 (2013).
- [24] D. Rudolph, S. Funk, M. Döblinger, S. Morkötter, S. Hertenberger, L. Schweickert, J. Becker, S. Matich, M. Bichler, D. Spirkoska, I. Zardo, J.J. Finley, G. Abstreiter, G. Koblmüller. Nano Lett., **13**, 1522 (2013).
- [25] N. Jeon, B. Loitsch, S. Morkoetter, G. Abstreiter, J. Finley, H.J. Krenner, G. Koblmüller, L.J. Lauhon. ACS Nano, **8**, 8335 (2015).

Редактор А.Н. Смирнов

MBE growth of ultrathin A^{III}B^V nanowires on highly mismatched SiC/Si(111) substrate

R.R. Reznik^{1–4}, K.P. Kotlyar¹, I.V. Shtrom^{1,3,6}, I.P. Soshnikov^{1,3,6}, S.A. Kukushkin⁵, A.V. Osipov⁵, G.E. Cirlin^{1–3}

¹ St. Petersburg Academic University, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

² ITMO University, 197101 St. Petersburg, Russia

³ Institute for Analytical Instrumentation Russian Academy of Sciences, 190103 St. Petersburg, Russia

⁴ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia

⁶ Institute of Problems of Mechanical Engineering Russian Academy of Science, 199178 St. Petersburg, Russia

⁶ Ioffe Institute Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract A possibility of A^{III}B^V GaAs, AlGaAs and InAs nanowires growth on a silicon substrate with a nanoscale buffer layer of silicon carbide has been demonstrated for the first time. The diameter of these NWs is smaller than diameter of similar NWs which were grown on a silicon substrate. In particular, InAs NWs diameter was less than 10 nm. In addition, based on photoluminescence measurements, it was found that, in case of AlGaAs NWs growth on such substrates, complex structure forms due to the self-organized AlGaAs quantum dot with lower composition of aluminum embedded in NWs body.