

Электрические свойства GaAs нитевидных нанокристаллов, выращенных на гибридных подложках графен/SiC

© П.А. Алексеев¹, М.С. Дунаевский¹, А.О. Михайлов¹, С.П. Лебедев², А.А. Лебедев¹,
И.В. Илькив³, А.И. Хребтов², А.Д. Буравлев^{1,3,4}, Г.Э. Цырлин^{2,3,4}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
190103 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: прохер@gmail.com

(Получена 9 апреля 2018 г. Принята к печати 17 апреля 2018 г.)

Исследовались электрофизические свойства GaAs нитевидных нанокристаллов, выращенных на поверхности (0001) 6H-SiC-подложки, покрытой моно- и бислоями графена. Нитевидные нанокристаллы были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием золота в качестве катализатора. Исследование электрофизических свойств производилось путем измерения и анализа вольт-амперных характеристик одиночных нитевидных нанокристаллов, вертикально растущих на подложке. Численное моделирование измеренных вольт-амперных характеристик выявило наличие шоттки-барьера высотой ~ 0.6 В между нитевидными нанокристаллами и графеном. Возникновение барьера связано с формированием избыточного мышьяка на интерфейсе нитевидный нанокристалл/графен.

DOI: 10.21883/FTP.2018.12.46766.8882

1. Введение

Хорошо известно, что GaAs нитевидные нанокристаллы (ННК) являются перспективными материалами для создания приборов оптоэлектроники и фотоники нового поколения. Среди них в последнее время особое внимание уделяется разработке лазеров, светодиодов и солнечных элементов на основе массивов вертикально стоящих ННК [1]. Очевидно, что при создании подобных приборов необходимо обеспечить достаточную прозрачность электрических контактов к массивам ННК. Поэтому в качестве верхних контактов часто используется ITO или AZO, сетка металлических, чаще всего серебряных, нанопроводов или графен [2–4]. Недавно была продемонстрирована возможность использования в качестве верхнего прозрачного контакта графена и мультиграфена. При этом было показано, что между графеном и ННК возникал шоттки-барьер [5,6]. В данном случае использовался перенесенный графен, предварительно выращенный на медных подложках. Однако проводимость подобных слоев графена уступает проводимости отшелушенного графена вследствие большого числа дефектов. В свою очередь получение отшелушенных слоев графена относительно большой площади представляет собой достаточно сложную задачу, что в значительной степени затрудняет создание приборов на его основе. Тем не менее существует еще один альтернативный способ изготовления высококачественного

графена большой площади, основанный на термической деструкции Si грани SiC [7,8]. При этом SiC как широкозонный материал является прозрачным в видимом и ИК диапазонах, что позволяет рассматривать его также в качестве основы приборных структур, а также защитного материала, способного выдержать опасные условия работы. Поэтому в последнее время стало уделяться пристальное внимание вопросам, связанным с синтезом ННК на подобных гибридных материалах, и исследованиям их свойств. Так, например, недавно была продемонстрирована принципиальная возможность выращивания массивов GaAs ННК на подложках мультиграфен (3–5 слоев)/SiC [9]. Также была продемонстрирована возможность выращивания на таких подложках GaN и InAs ННК [10,11]. Тем не менее, очевидно, что электрические свойства приборов на основе массивов вертикально стоящих ННК во многом будут определяться параметрами электрических контактов к ним. Несмотря на активные исследования особенностей роста ННК на графен/SiC-подложках, электрические свойства контакта между ННК и графен/SiC практически не изучены.

Цель данной работы — изучение возможности синтеза массивов GaAs ННК на графен/SiC-подложке с помощью метода молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) и исследование электрических свойств контакта ННК-графен.

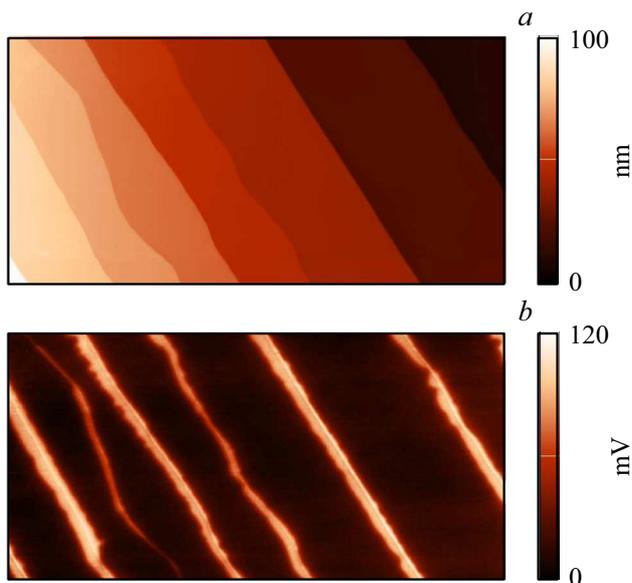


Рис. 1. Участок поверхности образца со слоями графена на подложке SiC 10×5 мкм. *a* — изображение АСМ топографии и слоев графена на поверхности SiC. *b* — карта распределения поверхностного потенциала. Светлые полосы соответствуют участкам с двухслойным графеном.

2. Образцы и методика эксперимента

2.1. МПЭ синтез GaAs нитевидных нанокристаллов

GaAs ННК выращивались на подложках 6H-SiC, поверхность (0001) которых была покрыта графеном. Получение графена на таких подложках производилось методом термодеструкции Si-границ [8].

На рис. 1, *a, b* представлены АСМ (атомно-силовая микроскопия) изображение топографии поверхности (*a*) и карта распределения поверхностного потенциала (*b*) участка поверхности SiC со слоями графена. Поверхность образца имеет ступенчатую структуру с высотой ступенек 5–10 нм и шириной террас ~ 1 мкм. На карте распределения поверхностного потенциала рис. 1, *b* наблюдаются светлые вытянутые полосы, расположенные вдоль границы террас. Светлые полосы соответствуют участкам с двухслойным графеном, поверхностный потенциал которого, как правило, на 90–120 мВ выше однослойного графена [12]. Из рисунка следует, что более 90% площади подложки покрыто однослойным графеном (темные участки на рис. 1, *b*).

Синтез GaAs ННК осуществлялся на установке молекулярно-пучковой эпитаксии Riber Compact 21TM, оснащенной дополнительной камерой для осаждения золота, которое использовалось в качестве катализатора для роста ННК, в условиях сверхвысокого вакуума. После предварительной очистки гибридных подложек они передавались в дополнительную камеру для создания массивов капле-катализаторов роста путем осаждения

на разогретые до 500°C подложки атомов золота в течение 1 мин. Далее, после снижения температуры, образцы передавались в ростовую камеру, где и осуществлялся непосредственный синтез массивов GaAs ННК. Температура во время роста ННК, который продолжался 15 мин, поддерживалась одинаковой во всех экспериментах и составляла 500°C [13,14]. Следует отметить, что были синтезированы как нелегированные, так и легированные бериллием массивы ННК, с уровнем легирования, соответствующим $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для объемных слоев.

2.2. Измерение вольт-амперных характеристик одиночных нитевидных нанокристаллов

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) одиночных GaAs ННК, выращенных на подложке со слоями графена, производилось с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Ntegra Aura (NT-MDT) при комнатных условиях. Схема эксперимента представлена на рис. 2. Для измерения ВАХ один электрод прижимался к поверхности графена, а вторым являлся СЗМ зонд с проводящим W_2C покрытием. Использовались зонды FM- W_2C (NT-MDT). Перед измерением ВАХ предварительно производилось сканирование массива выращенных ННК в полуконтактном режиме. Для создания электрического контакта между СЗМ зондом и вершиной ННК зонд отводился от подложки на расстояние, равное длине ННК. Затем при подаче напряжения производилось перемещение зонда в латеральной плоскости. В точке, в которой регистрировалось наибольшее значение тока, осуществлялось измерение ВАХ. Измерения были произведены на десяти легированных и десяти нелегированных GaAs ННК.

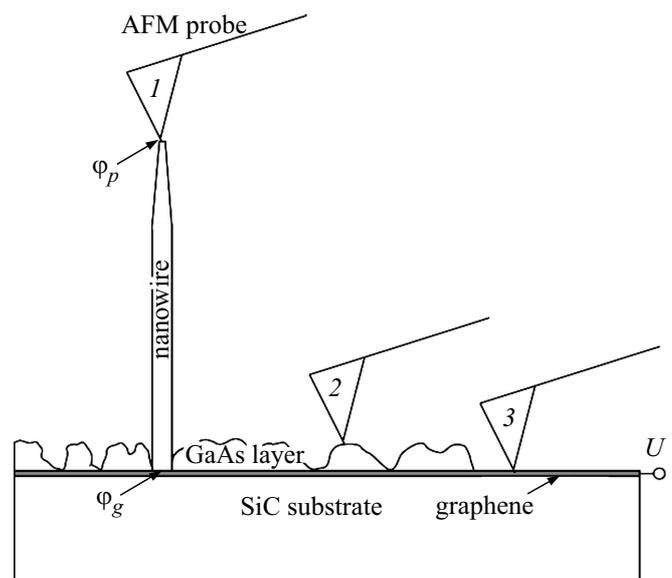


Рис. 2. Схема эксперимента по измерению ВАХ одиночных ННК с помощью СЗМ зонда.

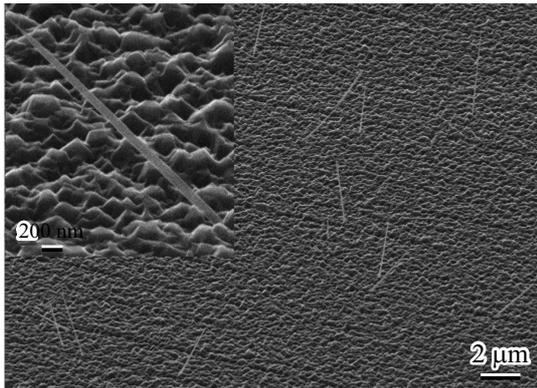


Рис. 3. РЭМ изображение массива GaAs ННК, выращенных на SiC-подложке со сформированными слоями графена. На вставке приведено изображение одиночного GaAs ННК.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 3 представлено характерное изображение массива легированных GaAs ННК, выращенных на графеновых слоях, полученное методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Видно, что диаметр синтезированных ННК составлял около 40–100 нм, а длина варьировалась в диапазоне 2–5 мкм. Наблюдалось сужение ННК к вершинам, при этом минимальный диаметр не превышал 10 нм. Следует отметить, что РЭМ изображения массивов легированных и нелегированных ННК не имели существенных отличий.

Из рис. 3 также следует, что при росте ННК на поверхности подложки происходило образование дополнительного смачивающего GaAs-слоя толщиной до 300 нм. При этом на топографии GaAs-слоя можно выделить полосы, направление которых совпадает с направлением террас на изначальной подложке.

Ранее было показано, что $A^{III}B^V$ ННК на поверхности подложек SiC с слоями графена растут вдоль направлений, перпендикулярных поверхности [9–11]. Кроме того, в ряде работ наблюдался преимущественный рост ННК в областях с несколькими слоями графена по сравнению с монослойными участками [15,16]. При этом известно, что боковая грань ступеньки между террасами на SiC-подложке покрыта бислоем графена и ориентирована не вертикально к плоскости подложки. Если синтез ННК осуществляется на этой грани, то могут формироваться наклонные ННК [16]. Из рис. 3 следует, что в нашем случае большинство ННК выросло под различными углами к плоскости подложки. Вертикально растущих ННК практически обнаружено не было. Следовательно, можно предположить, что ННК образовывались на участках с бислоем графена на границе террас, что и привело к их наклонному росту.

На рис. 4, *a* представлены ВАХ, измеренные на поверхности графена до (1) и после (2) роста ННК (2).

При измерении ВАХ один контакт создавался зондом, второй являлся прижимным (положение 3 на рис. 2). До роста GaAs ННК сопротивление составило ~ 1 МОм и соответствует сопротивлению зонда. Стоит отметить, что SiC-подложки были высокоомными, поэтому их проводимостью можно пренебречь. При измерении ВАХ после роста ННК GaAs-слой механически удалялся в двух местах. К одному из мест создавался неподвижный контакт, а во втором месте прижимался СЗМ зонд. Из рис. 4, *a* следует, что GaAs-подслой снижает проводимость графена на 3 порядка. При этом контакты к графену после нанесения GaAs остаются омическими, и их сопротивление много меньше сопротивления GaAs-слоя. Таким образом, при анализе ВАХ, измеренных на ННК, допустимо предположение, что ток протекает в цепи СЗМ зонд–ННК–графен–прижимной контакт.

На рис. 4, *b* приведены ВАХ, измеренные при контакте зонда с вершиной ННК (черная кривая — положение 1 на рис. 2) и GaAs-слоем (черные треугольники — положение 2 на рис. 2), для легированного образца. Стоит отметить, что ВАХ, измеренные на нелегиро-

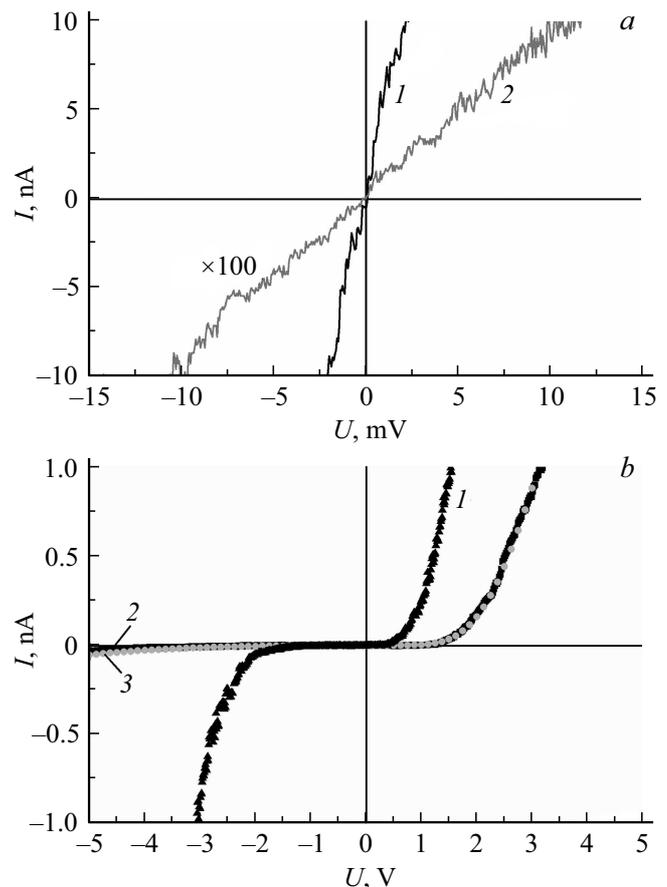


Рис. 4. *a* — ВАХ слоев графена, измеренные до (1) и после (2) выращивания GaAs ННК. *b* — ВАХ, измеренные при контакте зонда с GaAs-слоем (1) и вершиной ННК (2). Кривая 3 (серые точки) — ВАХ, полученная численным моделированием при высоте барьера между ННК и графеном $\phi_g = 0.62$ эВ.

ванных ННК в диапазоне напряжений ± 10 В, выявили токи, сопоставимые по величине с чувствительностью используемого амперметра (30 нА). При этом наблюдался гистерезис ВАХ, что может свидетельствовать о значительном влиянии перезарядки естественного оксида на поверхности ННК на проводимость [17]. Кроме того, уровень фонового легирования в данном случае был неизвестен. Поэтому далее будут обсуждаться ВАХ, измеренные только на легированных ННК. ВАХ, полученная на GaAs-слое, имеет пробойное напряжение $-2 - -3$ В, что соответствует уровню легирования $p^+ = (1-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [18] и согласуется, как уже было отмечено выше (см. разд. 2.1), с возможными уровнями легирования ННК.

Форма ВАХ, измеренной на GaAs ННК, имеет асимметричный вид (см. рис. 4, б). При этом в прямом направлении (положительные напряжения) напряжение отсечки составило ~ 1.5 В. Известно, что для слабо легированных GaAs ННК, имеющих омический контакт с высоколегированной GaAs-подложкой и барьерный контакт между зондом и вершиной ННК, напряжение отсечки не превышает 1 В [19]. Следовательно, при росте GaAs ННК на графене, вероятнее всего, происходило формирование шоттки-барьера (ϕ_g см. рис. 1). Таким образом, при измерении ВАХ ток протекал через два встречных шоттки-барьера: один (ϕ_p) между зондом и ННК, а второй (ϕ_g) между ННК и графеном.

Для анализа ВАХ, измеренной на одиночном GaAs ННК (черные квадраты на рис. 4, б), использовалось численное моделирование в программном пакете Silvaco TCAD. Стоит отметить, что использование аналитических методов при расчете ВАХ ННК может быть осложнено необходимостью учета сложной геометрии электрических контактов к ННК, а также вклада высокой плотности поверхностных состояний, термополевой эмиссии, эффектов экранировки и снижения высоты шоттки-барьера. При этом численное моделирование позволяет учитывать все вышеприведенные эффекты. Детальное описание механизмов, учитываемых при моделировании, представлено в [17]. В модель была заложена реальная форма ННК (диаметр 80 нм, длина 4 мкм). Диаметр верхнего контакта составлял 10 нм, с соответствующей высотой шоттки-барьера $\phi_p = 0.55$ В. Плотность поверхностных состояний составляла $D_{it} = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Диаметр нижнего контакта равнялся диаметру ННК. При моделировании производилось варьирование высоты шоттки-барьера между графеном и ННК, а также уровень легирования ННК в диапазоне $p^+ = (1-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Полученные ВАХ сравнивались с экспериментальной. Наилучшее совпадение было получено при уровне легирования ННК $p^+ = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и высоте шоттки-барьера $\phi_g = 0.62$ В (серые точки на рис. 4, б).

Высота барьера между ННК и графеном (0.62 В) близка по величине с высотой между ННК и СЗМ зондом (0.55 В). При этом данная величина согласуется с полученной ранее высотой шоттки-барьера между GaAs

ННК и графеном, перенесенным на поверхность массива GaAs ННК [5]. Недавно нами было показано, что закрепление уровня Ферми на поверхности $A^{III}-As$ ННК имеет одинаковую природу, обусловленную образованием избыточного мышьяка на интерфейсе между ННК и естественным оксидом или металлом электрода [20]. Высота шоттки-барьера между графеном и ННК, схожая с высотой барьера к другим металлическим покрытиям, по-видимому, может указывать на формирование избыточного мышьяка на интерфейсе между ННК и графеном при эпитаксиальном росте. Известно, что при ван-дерваальсовой эпитаксии ковалентных связей между слоем графена и полупроводником не образуется. Безусловно, вопрос о полярности структуры нижнего слоя ННК не имеет определенного ответа, но вполне возможно, что при синтезе GaAs ННК начальная стадия роста была обусловлена наличием избыточного мышьяка на интерфейсе между ННК и графеном.

4. Заключение

Таким образом, в работе были синтезированы GaAs ННК на поверхности (0001) 6H-SiC-подложки, покрытой моно- и бислоями графена. Рост ННК осуществлялся преимущественно в областях с бислоями графена на границе ступеней, которыми была терминирована поверхность подложки. В процессе роста сформировался разупорядоченный массив ННК с произвольными углами наклона к плоскости подложки. Измерение ВАХ одиночных ННК с помощью СЗМ зонда выявило наличие шоттки-барьера между ННК и графеном. С помощью численного моделирования ВАХ была определена высота барьера, которая составила ~ 0.6 В. Полученная высота барьера согласуется с высотой шоттки-барьера в структурах, сформированных путем нанесения проводящих покрытий на поверхность GaAs. В данных структурах при нанесении покрытий происходило формирование избыточного мышьяка на интерфейсе, приводящее к закреплению уровня Ферми. Таким образом, при эпитаксиальном росте GaAs ННК на поверхности SiC-подложки, покрытой слоями графена, по-видимому, также происходило образование избыточного мышьяка на интерфейсе, приводящее к формированию шоттки-барьера высотой ~ 0.6 В. Обнаруженное явление затрудняет использование графена в качестве прозрачного омического контакта к массивам GaAs ННК, вместе с тем формирование шоттки-барьера позволяет использовать данные структуры в качестве солнечных элементов.

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-32-60147 мол_а_дк. Синтез образцов был выполнен при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (в рамках выполнения госзадания № 16.2483.2017/4.6 и 16.9789.2017/БЧ.)

Список литературы

- [1] P. Krogstrup, H.I. Jørgensen, M. Heiss, O. Demichel, J.V. Holm, M. Aagesen, J. Nygard, A.F. i Morral. *Nature Photonics*, **7**, 306 (2013).
- [2] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B. Korevaar, O. Sulima, J. Rand. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 233117 (2007).
- [3] H. Zhang, X. Dai, N. Guan, A. Messanvi, V. Neplokh, V. Piazza, M. Vallo, C. Bougerol, F.H. Julien, A. Babichev, N. Cavassilas. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 26198 (2016).
- [4] A. Babichev, H. Zhang, P. Lavenus, F. Julien, A.Y. Egorov, Y. Lin, L. Tu, M. Tchernycheva. *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 201103 (2013).
- [5] Y. Wu, X. Yan, X. Zhang, X. Ren. *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 183101 (2016).
- [6] J.M. Lee, J.W. Choung, J. Yi, D.H. Lee, M. Samal, D.K. Yi, C.-H. Lee, G.-C. Yi, U. Paik, J.A. Rogers, W.I. Park. *Nano Lett.*, **10**, 2783 (2010).
- [7] K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Röhr, E. Rotenberg. *Nature Materials*, **8**, 203 (2009).
- [8] V.Y. Davydov, D.Y. Usachov, S. Lebedev, A. Smirnov, V. Levitskii, I. Eliseyev, P. Alekseev, M. Dunaevskiy, O.Y. Vilkov, A. Rybkin, A.A. Lebedev. *Semiconductors*, **51**, 1072 (2017).
- [9] A.M. Munshi, D.L. Dheeraj, V.T. Fauske, D.-C. Kim, A.T. van Helvoort, B.-O. Fimland, H. Weman. *Nano Lett.*, **12**, 4570 (2012).
- [10] J.-H. Kang, Y. Ronen, Y. Cohen, D. Convertino, A. Rossi, C. Coletti, S. Heun, L. Sorba, P. Kacman, H. Shtrikman. *Semicond. Sci. Technol.*, **31**, 115005 (2016).
- [11] M. Heilmann, A.M. Munshi, G. Sarau, M. Göbel, C. Tessarek, V.T. Fauske, A.T. van Helvoort, J. Yang, M. Latzel, B. Hoffmann, G. Coniberr. *Nano Lett.*, **16**, 3524 (2016).
- [12] V. Panchal, R. Pearce, R. Yakimova, A. Tzalenchuk, O. Kazakova. *Sci. Rep.*, **3**, 2597 (2013).
- [13] V. Trukhin, A. Buyskikh, N. Kaliteevskaya, A. Bouraulev, L. Samoilov, Y.B. Samsonenko, G. Cirlin, M. Kaliteevski, A. Gallant. *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 072108 (2013).
- [14] G. Cirlin, I. Shtrom, R. Reznik, Y.B. Samsonenko, A. Khrebtov, A. Bouravleuv, I. Soshnikov. *Semiconductors*, **50**, 1421 (2016).
- [15] V. Kumaresan, L. Largeau, A. Madouri, F. Glas, H. Zhang, F. Oehler, A. Cavanna, A. Babichev, L. Travers, N. Gogneau, M. Tchernycheva. *Nano Lett.*, **16**, 4895 (2016).
- [16] S. Fernández-Garrido, M. Ramsteiner, G. Gao, L.A. Galves, B. Sharma, P. Corfdir, G. Calabrese, Z. de Souza Schiaber, C. Pfüller, A. Trampert, J.M.J. Lopes. *Nano Lett.*, **17**, 5213 (2017).
- [17] P. Alekseev, P. Geydt, M. Dunaevskiy, E. Lähderanta, T. Haggrén, J.-P. Kakko, H. Lipsanen. *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 132104 (2017).
- [18] S.M. Sze, K.K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, 2006).
- [19] P.A. Alekseev, M.S. Dunaevskiy, V.P. Ulin, T.V. Lvova, D.O. Filatov, A.V. Nezhdanov, A.I. Mashin, V.L. Berkovits. *Nano Lett.*, **15**, 63 (2015).
- [20] P.A. Alekseev, M.S. Dunaevskiy, G.E. Cirlin, R.R. Reznik, A.N. Smirnov, D.A. Kirilenko, V.Yu. Davydov, V.L. Berkovits. *Nanotechnology*, **29**, 314003 (2018).

Редактор Г.А. Оганесян

Electrical properties of GaAs nanowires grown on the graphene/SiC hybrid substrates

P.A. Alekseev¹, M.S. Dunaevskiy¹, A.O. Mikhailov¹, S.P. Lebedev², A.A. Lebedev¹, I.V. Ilkiv³, A.I. Khrebtov², A.D. Bouravleuv^{1,3,4}, G.E. Cirlin^{2,3,4}

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

³ St. Petersburg Academic University,
194021 St. Petersburg, Russia

⁴ Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
190103 St. Petersburg, Russia

Abstract Electrical properties of GaAs nanowires grown on (0001) 6H-SiC substrate covered by mono- and bilayer graphene were studied. Nanowires were grown by molecular beam epitaxy using gold as a catalyst. The electrical properties were studied by measuring and analyzing the current-voltage characteristics of single nanowires vertically growing on a substrate. Numerical simulation of the measured $I-V$ curves revealed the presence of a Schottky barrier of ~ 0.6 V height between nanowires and graphene. The occurrence of the barrier is associated with the formation of excess arsenic at the interface of nanowire/graphene.