

08

## Маска на основе эпитаксиального слоя Si для самокаталитического роста нитевидных нанокристаллов на подложках GaAs (111)В и (100)

© Е.А. Емельянов<sup>1</sup>, А.Г. Настовьяк<sup>1</sup>, М.О. Петрушков<sup>1</sup>, М.Ю. Есин<sup>1</sup>, Т.А. Гаврилова<sup>1</sup>, М.А. Путьто<sup>1</sup>, Н.Л. Шварц<sup>1,2</sup>, В.А. Швец<sup>1,3</sup>, А.В. Васев<sup>1</sup>, Б.Р. Семягин<sup>1</sup>, В.В. Преображенский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: e2a@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 2 октября 2019 г.

В окончательной редакции 18 октября 2019 г.

Принято к публикации 7 ноября 2019 г.

На поверхности подложек GaAs(111)В и GaAs(100) методом самокаталитического роста из молекулярных потоков сформированы нитевидные нанокристаллы (ННК) GaAs. Маска для роста ННК изготавливалась путем окисления эпитаксиального слоя кремния, выращенного на поверхности подложек методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Окисление кремния проводилось в атмосфере очищенного воздуха при нормальных условиях без перемещения структур за пределы объема вакуумной системы установки МЛЭ. Процесс окисления гетероструктуры Si/GaAs исследован с помощью одноволновой и спектральной эллипсометрии, а морфология поверхности окисленного кремния — методами атомно-силовой микроскопии. Образцы с ННК исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Плотность ННК составила порядка  $2.6 \cdot 10^7$  и  $3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$  для (111)В и (100) соответственно.

**Ключевые слова:** молекулярно-лучевая эпитаксия, нитевидные нанокристаллы, эллипсометрия, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.04.49042.18065

Одним из перспективных направлений в области современных нанотехнологий является формирование объектов с нитевидными нанокристаллами (ННК). ННК на основе  $A^{III}B^V$  можно использовать в качестве базовых элементов различных электронных, оптических и квантовых устройств: лазеров, светодиодов, солнечных элементов, транзисторов с высокой подвижностью электронов [1,2].

Для зарождения ННК на поверхности подложки создают специальное покрытие — маску. В качестве маски используются тонкие пленки окислов кремния. Рост ННК GaAs, как правило, осуществляется либо на подложках Si, либо на подложках GaAs.

Использование подложек GaAs позволяет создавать простую интеграцию между нижним контактом на основе сильнолегированной подложки и массивом ННК. Такой подход использован в работе [3] при создании солнечного элемента на базе массива ННК. Кроме того, на подложках GaAs возможно создание жертвенных слоев для отделения массивов ННК по технологии lift-off [4].

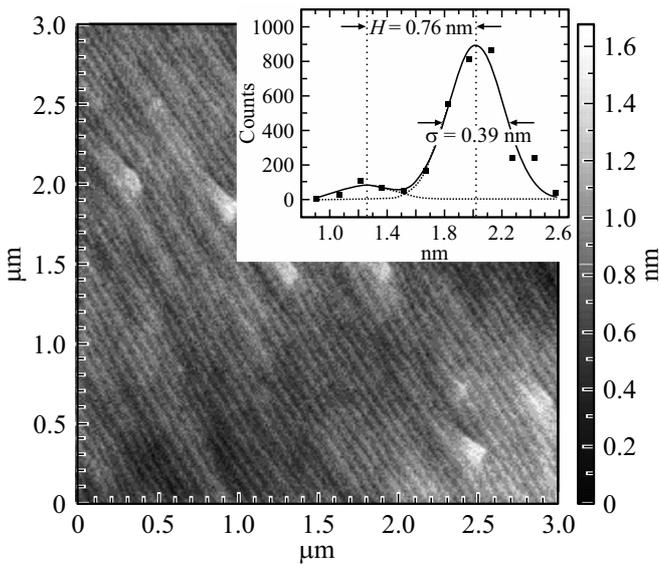
Маски на кремнии получают путем окисления поверхности подложки кремния на воздухе [5] либо в специальных условиях [6]. В случае использования подложки GaAs слои окислов кремния формируют как плазмохимическим напылением [7], так и путем отжига кремнийорганических пленок, нанесенных на поверхность подложки [8]. Для реализации этих процедур необходимо переносить подготовленные к эпитаксии подложки в

установку нанесения  $\text{SiO}_x$  или в специальные растворы, что сопряжено с высокими требованиями к чистоте помещений, материалов и инструментов на всех этапах формирования окисного слоя.

Авторы работы [9] показали, что толщина и вертикальный размер рельефа пленки кремния являются ключевыми параметрами, влияющими на качество массива ННК. Поэтому прецизионный контроль этих параметров представляет собой актуальную задачу. В работах [10,11] был предложен способ формирования слоя окисла кремния на GaAs(100) и GaAs(111)В путем окисления эпитаксиальной пленки Si, полученной методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Данный метод эпитаксиального роста позволяет получать пленки заданной толщины с точностью до одного атомного слоя. Эпитаксиальный слой кремния в [10,11] окислялся вне установки МЛЭ в атмосфере воздуха при 300°C.

В настоящей работе предложен способ формирования ННК на подложках GaAs(111)В и GaAs(100) без перемещения структур за пределы объема вакуумной системы установки МЛЭ.

Для формирования слоя эпитаксиального кремния, его окисления и выращивания ННК использовался технологический комплекс МЛЭ соединений  $A^{III}B^V$  „Штат“. После сгона окисла и выращивания буфера на поверхности GaAs(111)В и GaAs(100) формировались эпитаксиальные пленки кремния толщиной 2.7 nm при температуре подложки  $T_S = 410^\circ\text{C}$ . Состояние поверхности контролировалось методом дифракции быстрых



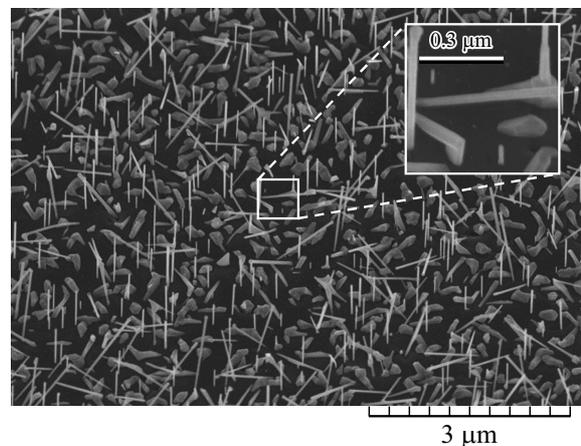
**Рис. 1.** АСМ-изображение поверхности окисленного эпитаксиального слоя Si толщиной 0.9 nm на подложке GaAs(111)B. На вставке — гистограмма распределения высоты рельефа для участка поверхности размером 100–150 nm.

электронов на отражение (ДБЭО). Скорость роста кремния определялась по ДБЭО-осцилляциям и составляла 0.014 атомных слоев в секунду. Фоновое давление As не превышало  $1 \cdot 10^{-10}$  Torr. После выращивания пленки кремния и охлаждения до комнатной температуры структура передавалась в шлюзовую камеру для окисления, которое проводилось в атмосфере очищенного воздуха при нормальных условиях. Время окисления составляло 40 min. За это время образовывался слой окисла кремния толщиной около 0.5 nm (см. далее). Структура со слоем окисленного кремния передавалась из шлюзовой камеры в камеру роста. Перед ростом ННК поверхность подвергалась дегазации при  $T_S = 450^\circ\text{C}$ . ННК выращивались при  $T_S = 620^\circ\text{C}$  и отношении давлений  $\text{As}_4/\text{Ga} \sim 20$ . Плотность потока атомов галлия была эквивалентна скорости роста 0.23 монослоя в секунду на GaAs(100). Время роста составляло 15 и 60 min для (111)B и (100) соответственно.

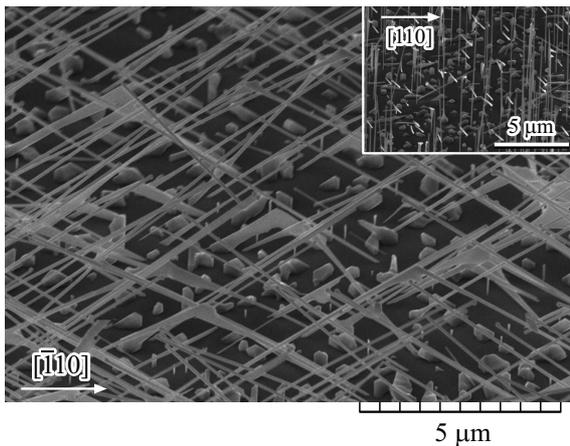
Исследование морфологии поверхности окисленной пленки эпитаксиального кремния проводилось *ex situ* на атмосфере с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47 в полуконтактном режиме. На рис. 1 приведено полученное методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) изображение поверхности эпитаксиального слоя Si толщиной 0.9 nm, выращенного на подложке GaAs(111)B при  $T_S = 410^\circ\text{C}$ . На вставке к рис. 1 приведена гистограмма высот рельефа для участка поверхности размером  $100 \times 150$  nm. Поверхность представляет собой набор эквидистантных террас с высотой  $H = 0.76$  nm при высоте шероховатости на поверхности террасы  $\sigma = 0.39$  nm. Межплоскостное расстояние в направлении [111] для монокристаллического

кремния составляет 0.314 nm, поэтому, согласно [12], высота окисленной ступеньки террасы будет составлять 0.714 nm, что хорошо согласуется с измеренным значением. По данным ДБЭО после осаждения 0.4 атомного слоя кремния реконструкция поверхности ( $(2 \times 2)$  или  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$  в зависимости от условий осаждения) менялась на реконструкцию  $(1 \times 1)$ , которая сохранялась до конца роста. Релаксация растущего слоя кремния началась после осаждения  $\sim 3-4$  атомных слоев. Переход пленки от псевдоморфного состояния к релаксированному сопровождался изменением расстояния между линейными рефлексами картины ДБЭО. Были определены условия роста, при которых релаксация растущей пленки не ведет к развитию трехмерного рельефа даже при толщинах, в несколько раз превышающих критическую толщину.

Кинетика процесса окисления слоя кремния (толщиной 2.7 nm), выращенного на GaAs(111)B, была исследована методом одноволновой эллипсометрии. Обнаружено, что скорость окисления монотонно уменьшается примерно по экспоненциальному закону. При этом 50% толщины всего образующегося окисла вырастает за первые 40–50 min. Через сутки процесс окисления практически прекращается, и при дальнейшей экспозиции образца (до 10 суток) толщина окисла остается неизменной. Спектральные эллипсометрические измерения показали, что через сутки после начала окисления в структуре присутствует кремний, т.е. исходная пленка кремния не прокисяется на всю толщину. Толщина образующегося окисла была рассчитана с использованием однослойной модели аморфной пленки SiO<sub>2</sub> на полубесконечной полупроводниковой подложке. Использование однослойной модели оправдано, так как границы раздела между Si и GaAs для используемой длины волны (500 nm) имеют малый оптический контраст. Полученная из эллипсометрических данных толщина окисла, образующегося после первых суток окисления, составляла 1 nm. При этом ошибка в вычислениях в



**Рис. 2.** СЭМ-изображение ННК на подложке GaAs(111)B (время роста ННК 15 min). На вставке приведено увеличенное изображение участка поверхности с ННК.



**Рис. 3.** СЭМ-изображения ННК на подложке GaAs(100) (время роста ННК 60 min), полученные в направлениях [110] и  $[\bar{1}\bar{1}0]$  (на вставке).

рамках используемой модели и с учетом неопределенности состава окисного слоя не превышает 0.3 nm. С учетом того, что при окислении кремния отношение толщины израсходованного кремния к толщине окисла равно 0.44 [12], толщина пленки кремния под окислом составила 2.2 nm.

На рис. 2 приведено изображение ННК на подложке GaAs(111)B, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Общая плотность ННК составила  $\sim 2.6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . На изображении наблюдаются как наклонные, так и вертикальные ННК в соотношении 3:7. Направление роста вертикальных ННК  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ . Наклонные ННК не имеют единого направления роста. Средние размеры вертикальных ННК были следующими: длина  $\sim 1 \mu\text{m}$ , толщина  $\sim 30 \text{ nm}$ . Значения аналогичных параметров для наклонных ННК составили  $\sim 2.5 \mu\text{m}$  и  $\sim 60 \text{ nm}$  соответственно.

На вставке к рис. 2 приведено увеличенное изображение участка поверхности с ННК, находящимися на различных стадиях формирования. Диаметр маленьких ННК равен 10–14 nm. На поверхности присутствуют кристаллиты GaAs. Большинство вертикальных ННК и их зародыши растут между кристаллитами.

На рис. 3 приведены СЭМ-изображения ННК на подложке GaAs(100). Время роста ННК составляло 60 min. На рис. 3 представлено изображение ННК при наблюдении в направлении [110], на вставке к нему — в направлении  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . На рисунках видны длинные (от 6 до  $8 \mu\text{m}$ ) ННК, имеющие среднюю толщину  $\sim 100 \text{ nm}$  и растущие в направлениях  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  и  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ , а также в направлениях [111] и  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ . Плотность таких ННК составляет  $\sim 3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Как видно из рис. 3 и вставки к нему, помимо длинных наклонных ННК на поверхности присутствуют короткие ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), имеющие среднюю толщину  $\sim 50 \text{ nm}$ . При изменении направления наблюдения на  $90^\circ$  (вставка на рис. 3) видно, что короткие ННК также являются наклонными. Угол наклона ННК

к поверхности составляет  $\sim 35^\circ$ , что согласуется с литературными данными [13]. На рис. 3 вертикальные ННК не наблюдаются.

Поскольку после окисления под пленкой окисла остался слой эпитаксиального кремния толщиной порядка 2.2 nm, зарождение ННК могло происходить как на поверхности кремния, так и на поверхности GaAs. Для того чтобы определить, на какой поверхности (GaAs или Si) проходило зарождение ННК, с выращенной структуры в селективном травителе был удален слой кремния с окислом.

После удаления эпитаксиального кремния с окислом на поверхности GaAs остались преимущественно наклонные ННК, выросшие на кристаллитах. Вертикальные ННК и их зародыши отсутствовали. Вероятно, это связано с тем, что вертикальные ННК выросли преимущественно на поверхности кремния. В процессе растворения пленки кремния они, потеряв кристаллическую связь с поверхностью, могли быть смыты во время травления или промывки.

Таким образом, предложен способ формирования ННК GaAs на подложках GaAs(111)B и GaAs(100) методом МЛЭ в едином технологическом цикле без извлечения структуры из вакуумной системы. Маска для выращивания ННК представляла собой слой эпитаксиального кремния, окисленного при нормальных условиях в шлюзовой камере установки МЛЭ. Варьируя толщину выращиваемого слоя кремния, можно задавать ростовую поверхность (Si или GaAs) для ННК. Показано, что при выбранных в работе условиях роста (температура и величины потоков) и толщине эпитаксиального Si 2.7 nm рост ННК GaAs происходит на поверхности кремния.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКП „Наноструктуры“ за проведение СЭМ-измерений.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках ГЗ 0306-2019-0010, 0306-2019-0011 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-02-00764-а).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Wang Z.H., Nabet B. // Nanophotonics. 2015. V. 4. N 4. P. 491–502. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2015-0025>
- [2] Hayden O., Agarwal R., Lu W. // Nano Today. 2008. V. 3. N 5-6. P. 12–22. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(08\)70061-6](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(08)70061-6)

- [3] Сибирев Н.В., Котляр К.П., Корякин А.А., Штром И.В., Убийвовк Е.В., Сошников И.П., Резник Р.Р., Буравлев А.Д., Цырлин Г.Э. // ФТП. 2018. Т. 52. В. 12. С. 1464–1468.
- [4] Mikulics M., Zhang J., Sobolewski R., Adam R., Juul L., Marso M., Winden A., Hardtdegen H., Grützmacher D., Kordoš P. GaAs nanowhiskers for femtosecond photodetectors and THz emitters // The 9th Int. Conf. on advanced semiconductor devices and microsystems (ASDAM 2012). N.Y.: IEEE, 2012. P. 71–74.
- [5] Koivusalo E., Hakkarainen T., Guina M. // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 192.  
<https://doi.org/10.1186/S11671-017-1989-9>
- [6] Matteini F., Tütüncüoğlu G., Ruffer D., Alarcón-Lladó E., Fontcuberta i Morral A. // J. Cryst. Growth. 2014. V. 404. P. 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.07.034>
- [7] Fontcuberta i Morral A., Colombo C., Abstreiter G., Arbiol J., Morante J.R. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. N 6. P. 063112. <https://doi.org/10.1063/1.2837191>
- [8] Rieger T., Heiderich S., Lenk S., Lepsa M.I., Grützmacher D. // J. Cryst. Growth. 2012. V. 353. N 1. P. 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.05.006>
- [9] Matteini F., Tütüncüoğlu G., Potts H., Jabeen F., Fontcuberta i Morral A. // Cryst. Growth Design. 2015. V. 15. N 7. P. 3105–3109. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00374>
- [10] Ambrosini S., Fanetti M., Grillo V., Franciosi A., Rubini S. // AIP Adv. 2011. V. 1. N 4. P. 042142. <https://doi.org/10.1063/1.3664133>
- [11] Ambrosini S., Fanetti M., Grillo V., Franciosi A., Rubini S. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. N 9. P. 094306. <https://doi.org/10.1063/1.3579449>
- [12] Бондарев В.А. // Энергетика. Изв. вузов и энергетических объединений СНГ. 2006. № 2. С. 68–73.
- [13] Hiruma K., Yazawa M., Katsuyama T., Ogawa K., Haraguchi K., Koguchi M., Kakibayashi H. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. N 2. P. 447–462.