

# Особенности формирования нитевидных нанокристаллов GaAs на различных поверхностях кремния при молекулярно-пучковой эпитаксии

© Ю.Б. Самсоненко<sup>\*,+,×,¶</sup>, Г.Э. Цырлин<sup>\*,+,×</sup>, В.А. Егоров<sup>\*,×</sup>,  
Н.К. Поляков<sup>\*,+,×</sup>, В.П. Улин<sup>+</sup>, В.Г. Дубровский<sup>+,×</sup>

\* Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,  
198103 Санкт-Петербург, Россия

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

× Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр Российской академии наук,  
195220 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 апреля 2008 г. Принята к печати 12 мая 2008 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования роста, морфологии и структуры нитевидных нанокристаллов GaAs на различных поверхностях кремния. Показано, что рост в непланарной геометрии позволяет выращивать эпитаксиальные нитевидные нанокристаллы (ННК) в системе с большим рассогласованием решеток. Проведены исследования и анализ роста на пористых подложках, влияния ориентации поверхности, высокотемпературного отжига, наличия окисного слоя и некоторых других эффектов, характерных для роста ННК  $A^{III}B^V$  на поверхности Si. Получено интенсивное излучение от массива GaAs ННК, выращенных на поверхности Si(111).

PACS: 68.37.Hk, 68.70.+w, 81.05.Ea, 81.07.-b, 81.15.Hi, 81.40.Tv

## 1. Введение

В настоящее время существует значительный интерес к задачам, связанным с получением, исследованием и применением полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК). Данные одномерные нанобъекты могут найти применение в целом ряде новых приборов современной микро- и оптоэлектроники, химико-биологических сенсорах, энергетике и других областях. Фундаментальные вопросы роста, морфологии, кристаллической структуры, физических свойств ННК также представляет большой интерес. Нитевидные кристаллы (вискеры) Si на поверхности Si(111), активированной Au, были получены и исследованы более полувека назад [1,2]. Новый виток интереса к ННК возник с появлением и развитием эпитаксиальных методов выращивания и комплексной диагностики нанобъектов. Метод молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) позволяет получать массивы ННК с высоким кристаллографическим совершенством [3]. Условия сверхвысокого вакуума и возможность контроля потоков, морфологии и структуры непосредственно в процессе роста делают метод МПЭ незаменимым инструментом исследования процессов формирования ННК.

Важным направлением исследований ННК является возможность объединения оптоэлектронных и микроэлектронных компонентов на кремниевой платформе. Теоретические результаты работы [4] показывают, что в результате чрезвычайно эффективной релаксации упругих напряжений на боковой поверхности критическая толщина формирования дислокаций несоответствия

в ННК, выращиваемых на рассогласованных подложках, возрастает по сравнению с двумерным случаем. Более того, для данного параметра рассогласования существует критический диаметр ННК, ниже которого возможно выращивание когерентных ННК бесконечной длины. Согласно экспериментальным результатам работы [5], критический диаметр для когерентного роста эпитаксиальных ННК методом химической газотранспортной эпитаксии составляет 26 нм для системы InAs/Si(111) (рассогласование 11.6%) и 36 нм для системы InP/Si(111) (рассогласование 8.1%).

В данной работе проводится исследование способов получения GaAs ННК методом МПЭ на различных поверхностях кремния, в том числе на специально созданном приповерхностном пористом слое. Данная задача является важной как с фундаментальной (исследование процессов гетероэпитаксиального роста вискеро-в на рассогласованной поверхности [5–7]), так и прикладной (возможность получения эффективных  $A^{III}B^V$  эмиттеров и фотоприемников на поверхности кремния) точек зрения.

## 2. Эксперимент

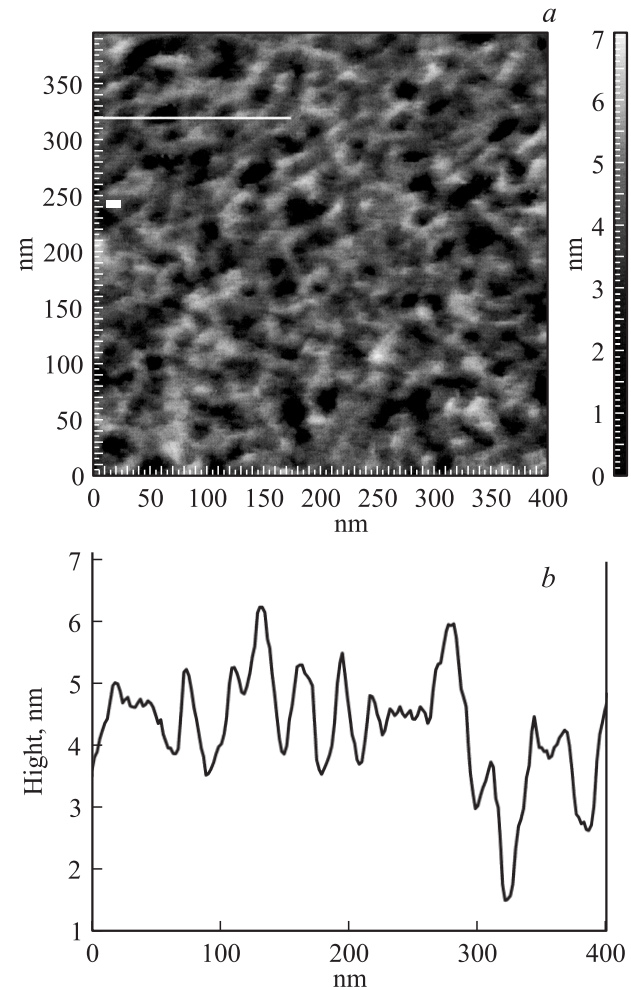
Ростовые эксперименты проводились на отечественной установке молекулярно-пучковой эпитаксии ЭП1203, оснащенной эффузионными источниками галлия, мышьяка и золота. Для наблюдений за состоянием поверхности непосредственно во время роста использовалась система дифракции быстрых электронов на отражение (ДСЭО). Для экспериментов использовались подложки Si ориентации (100) и (111). Детальное ис-

¶ E-mail: samsonenko@beam.ioffe.ru

следование кристаллографических фаз в GaAs ННК методом ДБЭО приведено в [8]. Наличие источника золота непосредственно в ростовой камере установки позволяет повысить однородность получаемого катилитического слоя капель Au-Si и предотвратить окисление поверхности на стадии перемещения образца из ростовой камеры в камеру напыления металлов (золота).

Для создания пористой поверхности в приповерхностном слое толщиной 4–6 мкм применялась следующая электрохимическая обработка. Уровни легирования исходных подложек как *p*-типа, так и *n*-типа проводимости соответствовали удельному сопротивлению  $\rho \approx 0.01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и выбирались исходя из параметров электрохимического процесса обработки. Образование слоев пористого кремния осуществлялось в процессе анодного травления пластин в электролите, состоящем из плавиковой кислоты (40%-HF) и этанола, взятых в равных объемных соотношениях. В ходе порообразования плотность анодного тока поддерживалась в диапазоне 70–90 мА/см<sup>2</sup>. Получаемые в этих условиях слои формируются слабо ветвящимися в объеме, поперечные размеры каналов пор не превышают 15–20 нм. Общая степень пористости таких слоев варьируется от 60 до 70% в зависимости от типа проводимости исходного материала и величины плотности анодного тока. Для создания пассивирующего покрытия на поверхности подложки после завершения порообразования пластины полностью погружались в раствор электролита на несколько минут. Затем пластины промывались в изопропиловом спирте, высушивались в потоке воздуха и помещались в камеру МПЭ. На рис. 1 приведено типичное изображение поверхности пористого кристалла *p*-Si(100), полученное при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ). Оценка плотности входных отверстий пор дает величину  $(2-3) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , шероховатость поверхности характеризуется среднеквадратичным отклонением  $\sim 0.88 \text{ нм}$ . Измерения методом рентгеновской дифракции показали, что „скелет“ пористых слоев кремния сохраняет монокристаллическую структуру исходной подложки. Картины ДБЭО, полученные в установке МПЭ перед началом роста, также свидетельствуют о сохранении монокристаллической поверхности пористых слоев.

Для сравнения GaAs ННК выращивались также на реперных кремниевых подложках, не подвергавшихся химической обработке. Поверхностный слой окисла удалялся путем высокотемпературного (до  $\sim 880^\circ\text{C}$ ) термического нагрева в ростовой камере установки МПЭ. В целях сравнения экспериментальных данных с некоторых образцов окисный слой удалялся не полностью путем нагрева образца до температуры  $600^\circ\text{C}$ . Выращивание GaAs ННК производилось при температуре подложки в температурном интервале 500–600°C при скорости роста GaAs, равной 1 монослою в секунду (МС/с) при соотношении потоков  $\text{As}_4/\text{Ga} = 1$ . Исследования морфологии образцов проводились методом



**Рис. 1.** *a* — АСМ-изображение 400 × 400 нм поверхности Si(100) после формирования пористой структуры; *b* — профиль поверхности пористого Si вдоль белой линии на изображении *a*.

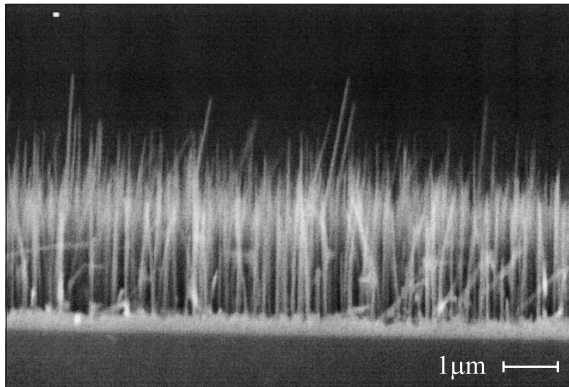
сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе CamScan 4-90 FE.

### 3. Результаты и обсуждение

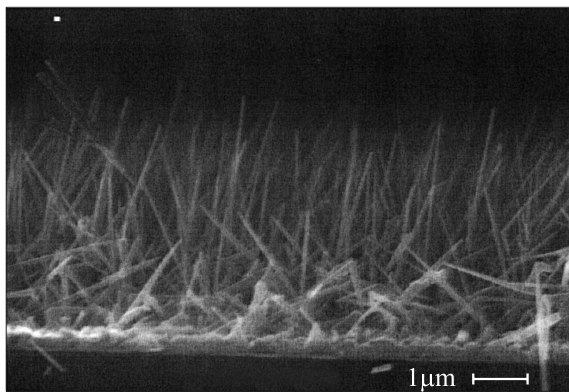
Проведенные ранее эксперименты по выращиванию GaAs ННК на подложках GaAs ориентации (100) и (111) показали возможность формирования таких ННК в достаточно широком диапазоне ростовых параметров [3,9–12]. Основными характеристиками, влияющими на морфологию ННК, являются: скорость осаждения материала, соотношение потоков элементов III и V группы, температура выращивания ННК, а также толщина наносимого покрытия Au и температурный режим отжига последнего [9–12]. Первоначальные попытки выращивания GaAs ННК на кремниевых подложках показали, что простое повторение условий выращивания для подложек GaAs не приводит к таким же успешным результатам. В случае роста GaAs/Si ННК оказалось

необходимым учитывать целый ряд специфических факторов, влияющих на условия выращивания. Во-первых, в связи с возможностью появления антифазных доменов GaAs на поверхности кремния отсутствует возможность выращивания буферного выглаживающего слоя. Во-вторых, начальная стадия образования каталитических капель предполагает наличие эвтектики не только Au–Ga, но и Au–Si, которая затем, уже в процессе роста ННК, трансформируется в раствор Au–Ga. В-третьих, большое влияние на процесс роста оказывает рассогласование решеток и релаксация упругих напряжений, особенно на начальной стадии роста [4,5].

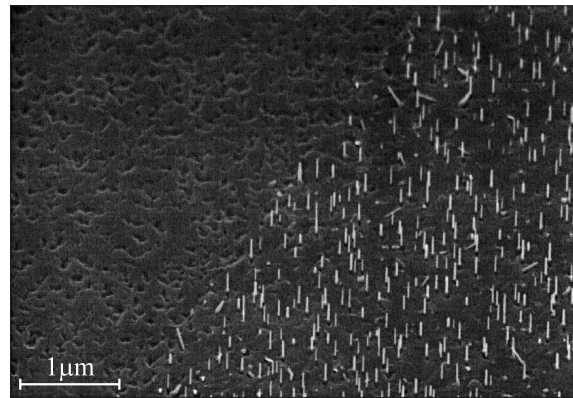
На рис. 2 представлено СЭМ-изображение поверхности образца с полностью удаленным окисным слоем, осаждением каталитического слоя золота и последующим ростом ННК. Соответствующий подбор ростовых параметров позволил получить ориентированный массив ННК, транслирующий кристаллографическую симметрию подложки. Преимущественным направлением роста ННК является направление [111], в данном случае ортогональное используемой ориентации подложки. На рис. 3 показано СЭМ-изображение поверхности образца с частично удаленным окисным слоем. Термический



**Рис. 2.** СЭМ-изображение выращенных GaAs ННК на поверхности кремния (111), окисный слой удален полностью.



**Рис. 3.** СЭМ-изображение выращенных GaAs ННК на химически неподготовленной поверхности кремния (111), окисный слой удален частично.

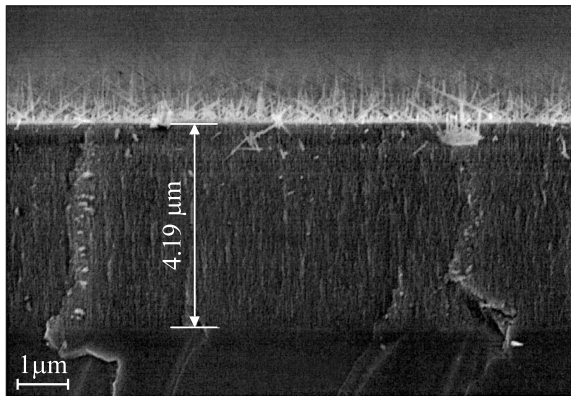


**Рис. 4.** СЭМ-изображение выращенных GaAs ННК на „упорной“ поверхности кремния (100), подвергшейся высокотемпературному отжигу.

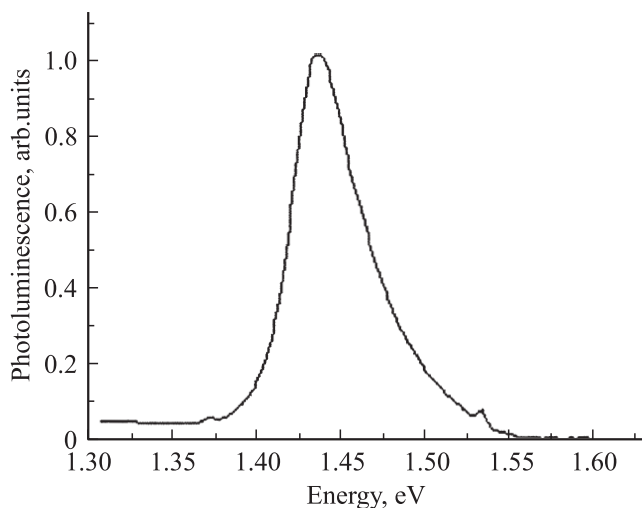
нагрев химически неподготовленной подложки производился до температуры  $\sim 600^\circ\text{C}$ . Видно, что в данном случае ННК также формируются, но при этом имеется значительное разупорядочивание в ориентации массива ННК со значительным разбросом направлений роста объектов.

Ростовые эксперименты на подготовленных пористых подложках кремния привели к следующим результатам. При высоком термическом нагреве, необходимом для полного сгона окисного слоя, упорядоченные массивы ННК появлялись только на тех участках подложки, где не было проведено собственно электрохимического „упоривания“, т.е. только на гладкой монокристаллической поверхности кремния. На рис. 4 представлена типичная СЭМ-фотография для такого случая. Ориентированный массив ННК сформировался только на участках подложки без прилегающего к поверхности пористого слоя. Редкие отдельные ННК, образовавшиеся на пористом слое, не обнаруживали четкой связи с кристаллической структурой подложки. Известно, что в результате термического нагрева до величин, необходимых для сгона окисного слоя с поверхности кремниевой подложки, происходит заметное укрупнение среднего размера пор. Вероятно, такое изменение пористой поверхности в результате отжига значительно влияет на возможность образования каталитических капель роста ННК. Даже многократное увеличение количества наносимого катализатора (с целью увеличения диаметра получаемых капель) незначительно сказывалось на результатах ростовых экспериментов при данных условиях подготовки подложек.

Очевидно, что для уменьшения неблагоприятных для образования ННК факторов — увеличение диаметра пор на поверхности и плохое образование эвтектических капель — необходимо снизить температуру отжига подложки и при этом быть уверенным в полном сgone окисла. Для этого подложка, прошедшая электрохимическую процедуру упоривания части образца, подвергалась дальнейшей специальной химической обработке всей



**Рис. 5.** СЭМ-изображение выращенных GaAs ННК на „упоренной“ поверхности кремния (100), прошедшей специальную химическую подготовку для удаления окисного слоя при пониженной температуре.



**Рис. 6.** Спектр фотолуминесценции GaAs ННК, выращенных на поверхности Si(111), измеренный при комнатной температуре.

поверхности образца. Данная процедура позволяет заметить естественный слой окисла кремния на поверхности подложки на более тонкий пассивирующий слой хемосорбированного водорода [13], который затем удаляется с поверхности при значительно более низкой температуре, примерно порядка 630°C. Это также проявляется и в наблюдениях за картинами ДБЭО от поверхности подготовленной таким образом кремниевой подложки. Практически отсутствует диффузный фон, и наблюдаются довольно яркие кристаллографические рефлексы, включая хорошо различимые линии Кикучи, в отличие от неподготовленной подложки. Относительно низкая температура термической обработки подложки также положительным образом сказывается на образовании жидкой фазы капель катализатора.

Ростовые эксперименты по выращиванию GaAs ННК на подложках, прошедших указанную процедуру подго-

товки, дали наиболее воспроизводимые результаты. Типичное СЭМ-изображение выращенных таким способом GaAs/Si ННК представлено на рис. 5. Несмотря на высокую пористость поверхностного слоя, на всех участках поверхности подложки формируется высокоупорядоченный массив ННК с преимущественным направлением ориентации [111], причем независимо от изначальной ориентации поверхности кремниевой подложки — (111) или (100).

Были также исследованы оптические свойства массивов GaAs ННК, выращенных на поверхности Si(111). На рис. 6 приведен типичный спектр фотолуминесценции (ФЛ), измеренный при комнатной температуре. Спектр ФЛ характеризуется интенсивным, достаточно узким пиком с максимумом при энергии 1.43 эВ (ширина линии на полувысоте ~ 50 мэВ), что свидетельствует о высоком кристаллографическом качестве полученных массивов GaAs/Si(111) ННК.

#### 4. Заключение

Таким образом, нами продемонстрировано, что в системе с большим рассогласованием решеток (GaAs/Si) возможно выращивать эпитаксиальные нитевидные нанокристаллы. Проведены исследования влияния ростовых параметров, таких как высокотемпературный отжиг, наличие окисного слоя на поверхности Si, ориентация поверхности подложки на морфологию и структуру нитевидных нанокристаллов GaAs. Высокая интенсивность ФЛ массива GaAs/Si(111) ННК, измеренная при комнатной температуре, открывает новые пути при создании оптоэлектронных приборов на основе кремния.

Авторы выражают свою признательность М. Чернышевой, В.М. Бусову и С.И. Трошкову за проведенные СЭМ-исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы“, научных программ президиума РАН и грантов РФФИ.

#### Список литературы

- [1] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
- [2] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1977).
- [3] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. B*, **71**, 205 325 (2005).
- [4] F. Glas. *Phys. Rev. B*, **74**, 121 302 (2006).
- [5] L.C. Chuang, M. Moewe, C. Chase, N.P. Kobayashi, C. Chang-Hasnain, S. Crankshaw. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 043 115 (2007).
- [6] A. Sarkar, I. Kimukin, C.W. Edgar, S. Yi, M. Saif Islam. *J. Nanophoton*, **2**, 021 775 (2008).

- [7] E. Bakkers, M. Borgstrom, W. van den Einden, M. van Weert, A. Helman, M. Verheijen. *ECS Trans.*, **3**, 415 (2006).
- [8] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, А.А. Тонких, В.Н. Неведомский, Ю.Б. Самсоненко, В.М. Устинов. *ФТТ*, **49**, 1373 (2007).
- [9] А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, Ю.Б. Самсоненко, И.П. Сошников, В.М. Устинов. *ФТП*, **38**, 1256 (2004).
- [10] 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).
- [11] J.C. Harmand, M. Tcherycheva, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas, G. Cirlin. *J. Cryst. Growth*, **301–302**, 853 (2007).
- [12] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, R.A. Suris, G.E. Cirlin, J.C. Harmand, V.M. Ustinov. *Surf. Sci.*, **601**, 4395 (2007).
- [13] В.П. Улин, С.Г. Конников. *ФТП*, **41**, 854 (2007).

*Редактор Т.А. Полянская*

## **Peculiarities of the GaAs nanowires formation on the different silicon substrates during molecular beam epitaxy**

*Yu.B. Samsonenko<sup>\*,+,×</sup>, G.E. Cirlin<sup>\*,+,×</sup>,  
V.A. Egorov<sup>\*,×</sup>, N.K. Polyakov<sup>\*,+,×</sup>, V.P. Ulin<sup>\*</sup>,  
V.G. Dubrovskii<sup>+,×</sup>*

\* Institute for Analytical Instrumentation,  
Russian Academy of Sciences,  
198103 St. Petersburg, Russia

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

× St. Petersburg Physics and Technology Centre  
for Research and Education,  
Russian Academy of Sciences,  
195220 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The experimental results of the investigation of the GaAs nanowires morphology, structure and growth on different silicon surfaces are presented. It is shown that growth on non-planar geometry allows one to grow epitaxial nanowires in the system with high lattice mismatch. The investigation of the influence of substrate orientation, high-temperature annealing, presence of residual oxide layer and some other effects typical for the growth of A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> nanowires on Si is shown. An intense emission from GaAs/Si(111) nanowires array was recorded at room temperature.