

Исследование процессов самокаталитического роста GaAs нитевидных кристаллов на модифицированных поверхностях Si(111), полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии

© Ю.Б. Самсоненко^{*+¶}, Г.Э. Цырлин^{**•}, А.И. Хребтов⁺, А.Д. Буравлев^{+•},
Н.К. Поляков^{*+•}, В.П. Улин[•], В.Г. Дубровский^{+•}, Р. Werner[†]

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

+ Санкт-Петербургский академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий
Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

† Max-Planck Institute for Microstructure Physics,
Halle/Saale D 06120, Germany

(Получена 19 октября 2010 г. Принята к печати 22 октября 2010 г.)

Исследованы процессы роста самокаталитических GaAs нитевидных нанокристаллов, выращенных на модифицированных 3 различными методами поверхностях Si(111). В качестве технологического метода получения нанокристаллов была использована молекулярно-пучковая эпитаксия. Установлено, что в интервале температур подложки 610–630°C имеет место резкое увеличение поверхностной плотности и диаметра нанокристаллов, в то время как температурная зависимость длины нанокристаллов имеет максимум при 610°C. Повышение температуры до 640°C приводит к подавлению формирования нитевидных нанокристаллов. Описан метод, позволяющий получать чисто кубические GaAs нитевидные нанокристаллы. Дано теоретическое обоснование появления кубической фазы в самокаталитических GaAs нитевидных нанокристаллах.

1. Введение

В настоящее время наблюдается большой интерес к исследованию процессов формирования и физических свойств полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК), перпендикулярных поверхности подложки. Одним из важнейших преимуществ ННК полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ является возможность эпитаксиального выращивания ННК с низким уровнем структурных дефектов (недостижимых для двумерных слоев) на подложках, рассогласованных по параметру решетки. Развитая боковая поверхность ННК способствует релаксации упругих напряжений, вызванных рассогласованием решеток, не за счет образования структурных дефектов (например, дислокаций несоответствия), а за счет образования свободных граней ННК [1]. В работах [2–4] была экспериментально продемонстрирована возможность получения бездислокационных (когерентных) $A^{III}B^V$ ННК (GaAs, InAs, InP) на поверхности Si(111). В частности, в [2,3] были определены критические диаметры, при которых ННК растут эпитаксиально, в то время как при их превышении ННК либо дислоцированы, либо вообще не формируются. Следует отметить, что обычно ННК выращивают с помощью внешнего катализатора, в большинстве случаев золота. Известно, что в ряде случаев атомы золота могут встраиваться в растущий ННК, что приводит к некон-

тролируемому легированию и деградации оптических и электрофизических свойств ННК.

В последнее время появился ряд работ по выращиванию ННК без использования внешнего катализатора методами молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) и газофазной эпитаксии из металлорганических соединений (ГФЭМОС) [5–8]. Возможность получения самокаталитических, кристаллически совершенных ННК без химических примесей открывает широкие перспективы для их применения в новых типах приборов микро- и оптоэлектроники, наномеханики и нанобиотехнологии [9]. В данной работе сообщается о формировании GaAs ННК методом МПЭ на подложках Si(111), модифицированных различными способами, и о чисто кубической (ЗВ) кристаллической структуре данных ННК.

2. Эксперимент

Ростовые эксперименты проводились на установке МПЭ ЭП1203, оснащенной различными эффузионными источниками, в том числе атомарного галлия и тетрамеров мышьяка. В качестве подложек использовались монокристаллические полированные пластины кремния КЭФ с ориентацией (111) с химически модифицированными поверхностями, подготовленными следующими тремя способами.

1. Для получения сплошного покрытия поверхности слоем двуокиси кремния предварительно обезжиренные кипячением в хлороформе и изопропиловом спирте под-

¶ E-mail: Samsonenko@beam.ioffe.ru



Рис. 1. Картина ДБЭО после осаждения 200 нм GaAs на оксидированную поверхность Si(111) при температуре 610°C.

ложки Si(111) вначале подвергались обработке горячим водным раствором аммиака и перекиси водорода. Затем образовавшийся окисел удалялся в 10% растворе HF, после чего очищенная гидрированная поверхность кремния окислялась в кипящей смеси равных объемов соляной кислоты и 30% перекиси водорода в течение 5 мин.

2. С целью получения свободных от окислов поверхностей кремния, терминированных хемосорбированными атомами водорода, аналогичная процедура обработки завершалась выдерживанием подложек в 10% водном растворе HF. Полученные таким образом поверхности обладают выраженными гидрофобными свойствами.

3. Для получения кремниевых поверхностей, терминированных гидроксильными группами, гидрированные приведенным выше способом подложки обрабатывались 30% раствором аммиака при комнатной температуре до проявления их смачивания раствором и водой в ходе последующей промывки.

На трех приготовленных вышеуказанными способами подложках выращивание ННК производилось в одном ростовом процессе, т.е. при абсолютно идентичных условиях осаждения. Ростовая температура поверхности образцов варьировалась в интервале 560–630°C при номинальной скорости роста GaAs [предварительно откалиброванной на подложке GaAs(100)] 1 монослой в секунду. Перед включением потока мышьяка на поверхность подложки осаждался Ga в течение 5–10 с. Выращивание ННК производилось в течение 20 мин в Ga-стабилизированных условиях роста. Для исследования поверхности во время роста использовался метод дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Энергия зондирующего электронного пучка, используемого для исследования структуры образцов, составляла 10–20 кэВ. После открытия заслонки As в течение 2–10 с (в зависимости от температуры роста) изна-

чально линейчатый спектр дифракционных картин преобразовывался в трехмерный, что свидетельствовало о наличии формирования ННК. В отличие от случая роста GaAs ННК с использованием золота в качестве катализатора, где доминирующей кристаллографической фазой ННК является гексагональная вюрцитная (WZ) [10–12], картины ДБЭО при самокаталитическом росте ННК демонстрировали кубическую (ZB) фазу (по крайней мере на основном этапе роста) независимо от способа подготовки подложки и температуры роста. На рис. 1 приведены типичные картины ДБЭО после напыления 200 нм GaAs/Si(111) при самокаталитическом росте.

Исследование поверхностной морфологии полученных образцов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Zeiss Supra 40. Кристаллографические свойства ННК исследовались методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), в том числе высокого разрешения, с помощью микроскопа JEOL 400. Для проведения ТЭМ исследований ННК удалялись с поверхности подложки в ультразвуковой ванне и помещались на поверхность углеродных пленок (holey-carbon films) с порами нанометрового диапазона.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведено типичное РЭМ изображение ансамбля самокаталитических GaAs ННК, выращенных при температуре 610°C. Следует отметить, что, как и в случае GaAs ННК, полученных с использованием золота, основной движущей силой роста ННК является диффузия адатомов по боковым граням ННК в направлении капли-катализатора [13,14]. По результатам РЭМ измерений были построены температурные зависимости средней длины, среднего диаметра и поверхностной плотности ННК на различных поверхностях (рис. 3). Из приведенных графиков следует, что при сравнительно низких температурах в диапазоне 560–590°C рост ННК

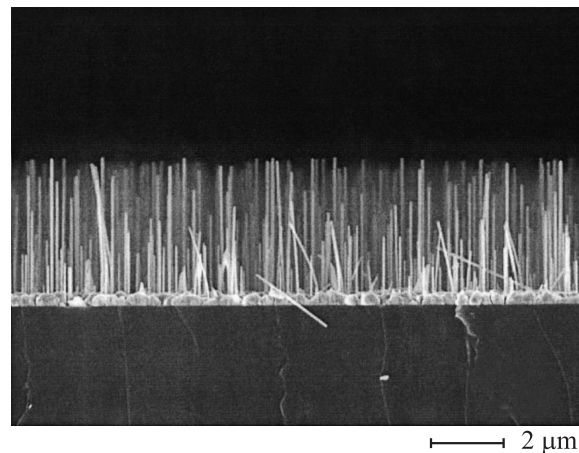


Рис. 2. РЭМ изображение ансамбля самокаталитических GaAs ННК, выращенных при температуре роста 610°C.

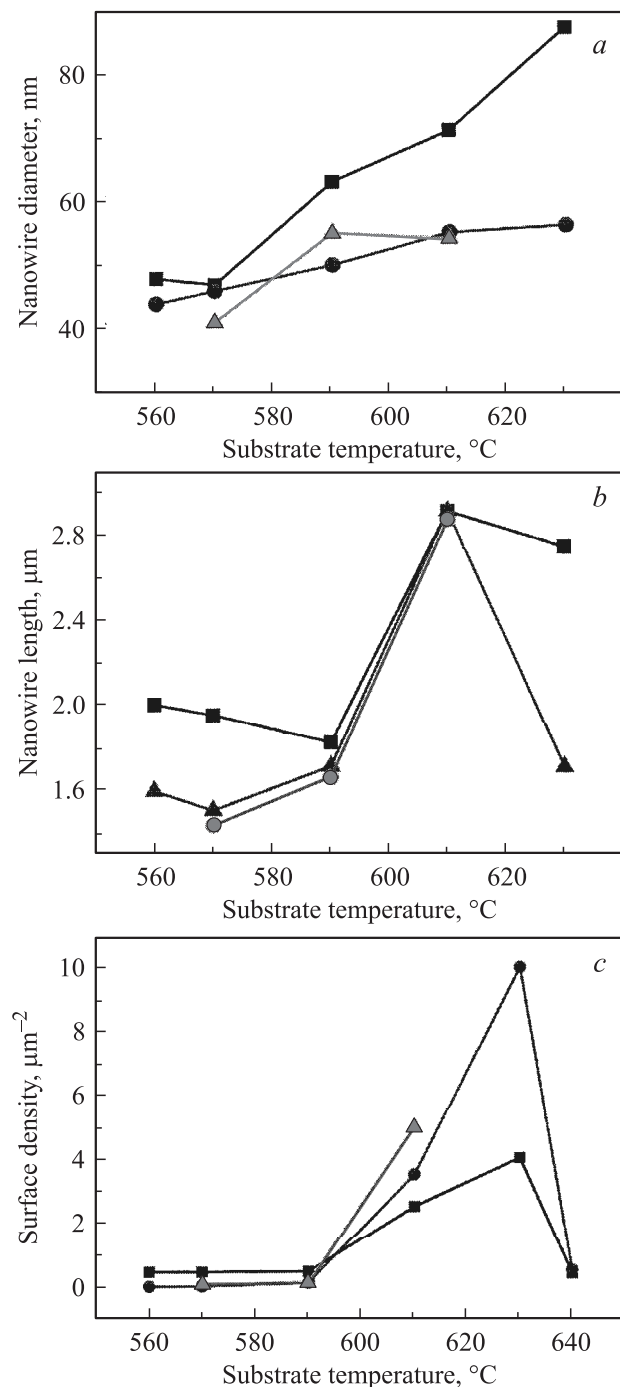


Рис. 3. Зависимости диаметра (а), длины (b) и поверхностной плотности (с) ансамблей самокаталитических GaAs ННК от температуры подложки и метода подготовки поверхности (■ — метод 1, ● — метод 2, ▲ — метод 3).

происходит медленнее. При повышении температуры, в диапазоне 590–610°C, наблюдается значительное увеличение длины ННК. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению длины ННК, что объясняется переиспарением материала с боковых поверхностей ННК. Средний диаметр ННК почти линейно возрастает с увеличением температуры. Плотность ННК практиче-

ски не зависит от температуры подложки в интервале 560–590°C (для всех методов подготовки подложки) и значительно возрастает с увеличением температуры в интервале 610–630°C. Следует также отметить, что с ростом температуры значительно возрастает и количество наклонных ННК, становясь сравнимым с количеством вертикально стоящих, а иногда и превышая его. При дальнейшем, даже незначительном, повышении температуры подложки (на 10°C) наблюдается резкое уменьшение длины и плотности ННК для всех типов подложек. На поверхности при этом формируются мезоскопические капли галлия. Типичное СЭМ изображение такого образца приведено на рис. 4.

Характер наблюдаемых зависимостей отражает природу самокаталитического роста ННК на модифицированных поверхностях Si(111). Согласно [6], на начальном этапе роста происходит формирование нанометровых капель Ga в тех местах подложки, где произошло удаление поверхностного слоя (в нашем случае окисного, нитро- или гидронизированного). При повышении температуры количество таких мест возрастает, растут и их латеральные размеры. Однако при температуре выше 630°C поверхностный слой удаляется практически полностью, что подтверждается картинками ДБЭО. Естественно, плотность капель Ga и самих GaAs ННК при этом существенно уменьшается. Кроме того, при высоких температурах уменьшается коэффициент прилипания атомов мышьяка и возрастает доля десорбированного материала, вследствие чего высота ННК также значительно падает (при $T = 640^\circ\text{C}$ она составляет лишь 200 нм).

Как было установлено в [6], преимущественной кристаллической структурой самокаталитических GaAs ННК при МПЭ росте является кубическая фаза ZB, характерная для объемного GaAs. Это справедливо для всей длины GaAs ННК, полученных в работе [6], исключая область, прилегающую к вершине ННК — капле Ge, где наблюдался переход к WZ фазе. Никаких

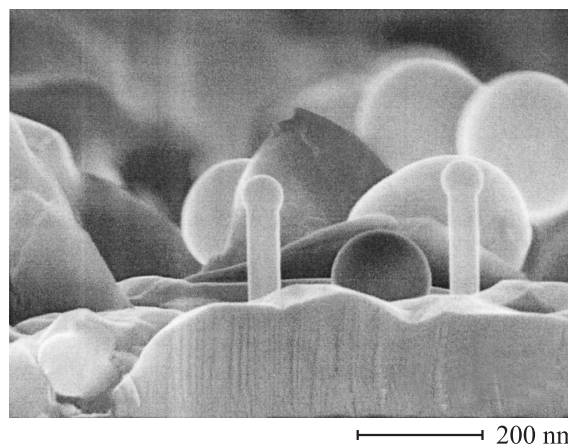


Рис. 4. РЭМ изображение ансамбля самокаталитических GaAs ННК, выращенных при температуре роста 640°C.

специальных технологических приемов для получения однородной по всей длине ННК ZB фазы в [6] не использовалось. Согласно современным теоретическим представлениям [15–17], необходимым условием формирования WZ кристаллической структуры в III–V ННК является моноцентрическая нуклеация двумерных зародышей на тройной линии сосуществования твердой, жидкой и газообразной фаз [15], когда часть периметра зародыша граничит с паром. Поскольку поверхностная энергия боковых граней WZ кристалла ниже, чем ZB, активационный барьер нуклеации зародыша WZ понижается, что и обеспечивает рост ННК в WZ фазе при достаточно высоком пересыщении в капле. Согласно [15], нуклеация на тройной линии является энергетически выгодной при выполнении неравенства

$$\gamma_{SV} - \gamma_{LV} \sin \beta < \gamma_{SL}. \quad (1)$$

Здесь γ_{SV} — поверхностная энергия боковых граней ННК на границе с паром (зависящая от кристаллической фазы, $\gamma_{WZ} < \gamma_{ZB}$), γ_{LV} — поверхностная энергия жидкой капли на границе с паром, γ_{SL} — не зависящая от фазы энергия боковой поверхности островка на границе с жидкостью, β — контактный угол капли на вершине ННК ($\beta \geq 90^\circ$). Очевидно, неравенство (1) выполняется тем хуже, чем ниже поверхностная энергия капли γ_{LV} . Следовательно, использование катализаторов с малой поверхностной энергией может запретить нуклеацию на тройной линии, поскольку замещение низкоэнергетической поверхности жидкости на высокоэнергетическую поверхность кристалла становится термодинамически невыгодным. Оценки, приведенные в [6], показывают, что неравенство (1), безусловно выполненное для Au-каталитических WZ GaAs ННК, нарушается при Ga-каталитическом росте благодаря низкой поверхностной энергии жидкого Ga.

Те же оценки показывают, однако, что неравенство (1), по-видимому, выполняется при значениях контактного угла β , близких к 90° . Это качественно объясняет WZ фазу вершины ННК, образованной после выключения потока Ga. Действительно, благодаря наличию As в атмосфере ростовой камеры МПЭ часть Ga из капли успевает кристаллизоваться в стехиометрический GaAs на границе раздела жидкость–кристалл под каплей. Остаточная кристаллизация уменьшает объем Ga в капле. При постоянном диаметре ННК в отсутствие потока Ga уменьшается и контактный угол капли, что вновь приводит к нуклеации на тройной линии и к появлению нежелательных дефектов упаковки, сопровождающих ZB–WZ переход. Поэтому подавление WZ фазы на вершине ННК требует разработки специальных процедур остановки роста, направленных на сохранение стационарного объема капли.

Для предотвращения формирования WZ фазы на завершающей стадии роста была предпринята попытка вращения ННК с учетом высказанных выше соображений. После осаждения GaAs в течение 20 мин при температуре подложки 610°C производилось прерывание

потока Ga на 10 с, после чего рост GaAs осуществлялся еще в течение 20 с при той же температуре. Далее образец выдерживался в потоке мышьяка при медленном охлаждении поверхности. ТЭМ изображения данного образца с картиной локальной дифракции приведены на рис. 5, *a* и *b* соответственно. Большая часть ННК обладает фасетками семейства $\{211\}$, однако в районе капли галлия наблюдаются переходы к фасеткам типа $\{011\}$. Дифракционная картина локальной дифракции ТЕМ, захватывающей оба типа граней ННК, подтверждает данное наблюдение (рис. 5, *b*). Таким образом, использование вышеописанной процедуры остановки роста позволяет избежать формирования WZ фазы на вершине ННК. Похожая картина наблюдается и при других температурах роста, однако при уменьшении температуры подложки плотность дефектов в целом возрастает. Более систематическое исследование кристаллической структуры самокаталитических GaAs ННК на различных поверхностях и соответствующие теоретические модели будут являться предметом отдельного сообщения.

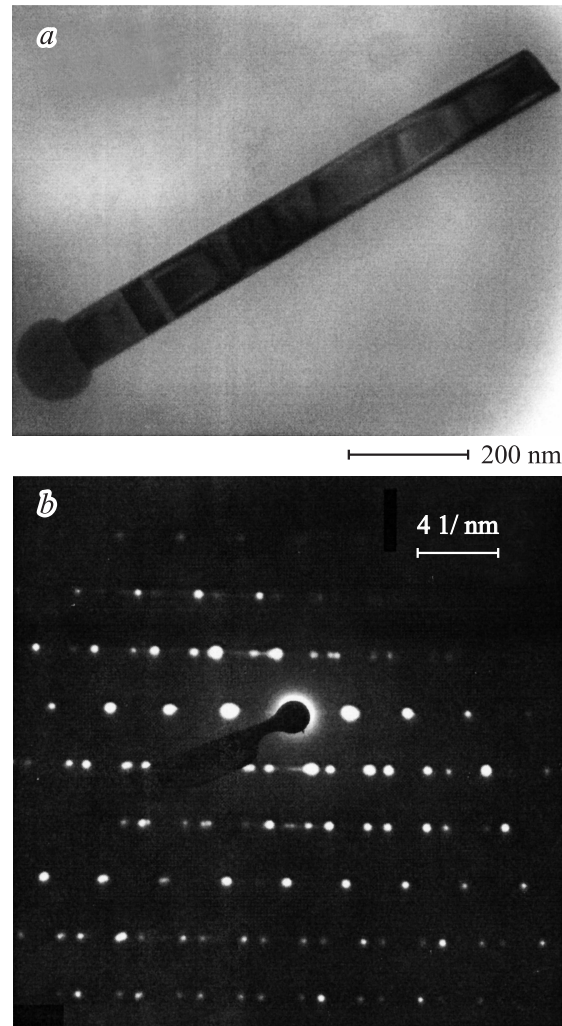


Рис. 5. ТЭМ (*a*) и дифракционное (*b*) изображения чисто кубических GaAs ННК.

В заключение нами были исследованы процессы роста ансамблей GaAs самокаталитических ННК, полученных на модифицированных поверхностях Si(111), подготовленных различными способами. Установлено, что в интервале температур подложки 610–630°C имеет место резкое увеличение поверхностной плотности и диаметра ННК, в то время как температурная зависимость длины ННК имеет максимум при 610°C. Повышение температуры до 640°C приводит к подавлению формирования ННК. Показано, что использование специальной процедуры остановки роста приводит к формированию чисто кубической фазы вдоль всей длины ННК, включая его вершину. Полученные результаты могут послужить основой нового метода синтеза когерентных GaAs и других III–V ННК на поверхностях кремния.

Авторы выражают благодарность Н.А. Левицкому и А.Г. Гладышеву за помощь при проведении измерений структур методом РЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракты № 02.740.11.0383, 16.740.11.0019 и 14.740.11.0592), различными научными программами президиума РАН, грантами РФФИ и программами FP7 SOBONA и FUNPROB.

Список литературы

- [1] F. Glas. Phys. Rev. B, **74**, 121 302 (2006).
- [2] L.C. Chuang, M. Moewe, S. Crankshaw, C. Chang-Hasnain. Appl. Phys. Lett., **92**, 013 121 (2008).
- [3] 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, **3** (4) (2009).
- [4] M. Moewe, L.C. Chuang, V.G. Dubrovskii, C. Chang-Hasnain. J. Appl. Phys., **104**, 044 313 (2008).
- [5] A. Fontcuberta i Morral, C. Colombo, G. Abstreiter. Appl. Phys. Lett., **92**, 063 112 (2008).
- [6] G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii, Yu.B. Samsonenko, A.D. Bouravleuv, K. Durose, Y.Y. Proskuryakov, Budhikar Mendes, L. Bowen, M.A. Kaliteevski, R.A. Abram, Dagou Zeze. Phys. Rev. B, **82**, 035 302 (2010).
- [7] M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Lipsanen. Appl. Phys. Lett., **89**, 063 119 (2006).
- [8] M. Moewe, L.C. Chuang, S. Crankshaw, C. Chase, C. Chang-Hasnain. Appl. Phys. Lett., **93**, 023 116 (2008).
- [9] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. ФТП, **43**, 1585 (2009).
- [10] A.I. Persson, M.W. Larsson, S. Stengstrom, B.J. Ohlsson, L. Samuelson, L.R. Wallenberg. Nature Mater., **3**, 677 (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. ФТП, **47**, 2121 (2005).
- [12] J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M.-N. Mérat-Combes, L. Travers, F. Glas. Appl. Phys. Lett., **87**, 203 101 (2005).
- [13] 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).

- [14] 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).
- [15] F. Glas, J.C. Harmand, G. Patriarche. Phys. Rev. Lett., **99**, 146 101 (2007).
- [16] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, J.C. Harmand, F. Glas. Phys. Rev. B, **78**, 235 301 (2008).
- [17] J. Johansson, L.S. Karlsson, K.A. Dick, J. Bolinsson, B.A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson. Cryst. Growth. and Design, **9**, 766 (2009).

Редактор Л.В. Беляков

Investigation of the self-catalised growth of GaAs nanowires on Si(111) modified surfaces by molecular beam epitaxy

Yu.B. Samsonenko^{*+•}, G.E. Cirlin^{*+•}, A.I. Khrebtov⁺, A.D. Bouravleuv^{+•}, N.K. Polyakov^{*+•}, V.P. Ulin[•], V.G. Dubrovskii^{+•}, P. Werner[†]

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

+ St. Petersburg Academic University —
Nanotechnology Research and Education Centre,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

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

† Max-Planck Institute for Microstructure Physics,
Halle/Saale D 06120, Germany

Abstract The growth processes of self-catalised GaAs nanowires on Si(111) surface modified with three different methods are investigated. Molecular beam epitaxy is used to grow nanowires. It is found that within the substrate temperature range 610–630°C the surface density and the diameter of nanowires significantly increase while the temperature dependence of nanowires length has a maximum peaked at 610°C. The temperature rise up to 640°C leads to the suppression of nanowires formation. The methods allows us to fabricate pure cubic GaAs nanowires is described. Theoretical explanation of cubic phase appearance in GaAs self-catalised nanowires is given.