

08

Массивы квазиодномерных нанокристаллов GaAs, выращенные на окисленной поверхности гетероструктуры Si/GaAs(001): влияние толщины эпитаксиального слоя Si на строение массива

© Е.А. Емельянов¹, Т.А. Дель², М.О. Петрушков¹, А.Г. Настовьяк^{1,2}, А.А. Спирина¹, Т.А. Гаврилова¹,
Б.Р. Семягин¹, А.В. Васев¹, М.А. Путьято¹, В.В. Преображенский¹

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

E-mail: e2a@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 5 августа 2022 г.

В окончательной редакции 5 декабря 2022 г.

Принято к публикации 5 декабря 2022 г.

На подложках GaAs(001) выращены структуры с массивами планарных и наклонных квазиодномерных нанокристаллов GaAs. В качестве пассивирующего покрытия использовался эпитаксиальный слой кремния, окисленный на воздухе. Нанокристаллы сформированы методом самокаталитического роста в системе пар–жидкость–кристалл из потоков атомов Ga и молекул As₄. Количество осаждаемого кремния менялось от структуры к структуре и было эквивалентно 1, 2, 4 и 6 атомным слоям. Обнаружено, что в случае пассивирующего слоя на основе кремния толщиной 1 атомный слой образуется массив планарных, а в остальных случаях — наклонных квазиодномерных нанокристаллов. Нанокристаллы окружены кристаллитами, форма, размеры, ориентация и плотность распределения которых меняются с изменением количества кремния. Наименьшая плотность кристаллитов достигнута при слое кремния толщиной 6 атомных слоев.

Ключевые слова: GaAs, Si, квазиодномерные нанокристаллы, молекулярно-лучевая эпитаксия, пар–жидкость–кристалл.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.03.54465.19334

Квазиодномерные нанокристаллы (КНК) соединений A^{III}B^V — кристаллы, длина которых значительно превосходит их диаметр, — благодаря своим размерам и форме обладают уникальными физическими свойствами. Как отдельные КНК, так и их массивы привлекательны в качестве основы перспективных полупроводниковых приборов и объектов для фундаментальных физических исследований [1].

КНК соединений A^{III}B^V можно выращивать в системе пар–жидкость–кристалл (ПЖК) с использованием технологической базы метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [2]. Механизм ПЖК реализуется при наличии на фронте роста КНК капли жидкого катализатора, в качестве которого часто выступает золото [3–6]. Известно, что атомы золота в материалах A^{III}B^V образуют центры безызлучательной рекомбинации [7]. Решением данной проблемы является самокаталитический рост кристаллов, когда в качестве катализатора используется элемент III группы, входящий в состав соединения A^{III}B^V [8].

Для самокаталитического роста КНК на основе материалов A^{III}B^V требуется пассивация поверхности подложки. Такой пассивирующий слой (далее маска) препятствует процессу МЛЭ и обуславливает возможность точечного формирования мест инициации ПЖК-роста. Роль маски обычно играет окисел кремния. На подложках Si маски получают окислением поверхности кремния на воздухе [9] или в специальных условиях [10]. В случае

подложек A^{III}B^V маски формируют плазмохимическим напылением [8] или отжигом кремнийорганических пленок, нанесенных на подложку [11]. В работах [12,13] был предложен способ пассивации поверхности путем окисления на воздухе эпитаксиальной пленки Si, выращенной методом МЛЭ на поверхностях GaAs (100) и (111)B. В [12] окисление эпитаксиальной пленки Si осуществлялось при 300°C, а в [13] — при комнатной температуре. Авторами [8,9] было показано, что толщина пленки окисла кремния является ключевым параметром, влияющим на качество массива КНК, выращенных на подложках Si. В связи с этим использование масок на основе эпитаксиального Si, выращенного методом МЛЭ на подложках A^{III}B^V, представляет особый интерес, так как появляется возможность контролировать количество осаждаемого кремния с точностью до одного атомного слоя.

КНК могут располагаться как в плоскости подложки [4], так и под некоторым углом к ней [3], что существенным образом влияет на их физические свойства и технологическую пригодность. Проблемам формирования вертикальных КНК было уделено много внимания [3]. При этом планарные КНК (ПКНК) рассматривались как второстепенные объекты [4]. Тем не менее ПКНК оказались перспективными объектами с точки зрения их использования в стандартной планарной технологии изготовления полупроводниковых приборов различного назначения [14].

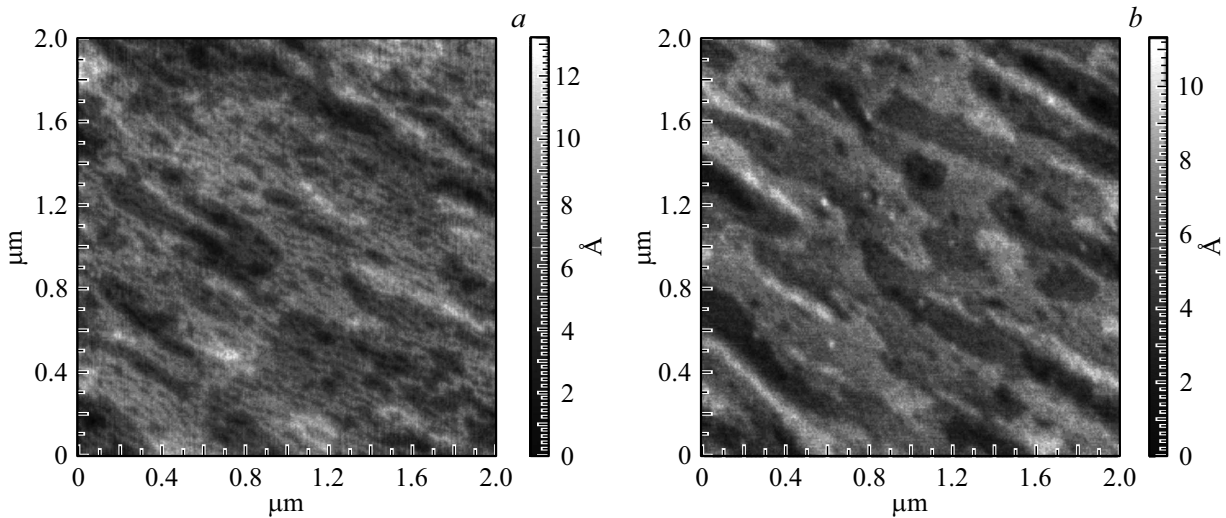


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности GaAs(001), закрытой маской на основе окисленной эпитаксиальной пленки кремния толщиной $d_e = 1$ (a) и 6 AL (b).

Способы и условия формирования совершенных массивов планарных и непланарных КНК соединений $A^{III}B^V$ посредством самокаталитического роста по механизму ПЖК до сих пор являются предметом теоретических и экспериментальных исследований. Настоящая работа посвящена исследованию влияния толщины маски на основе окисленного эпитаксиального слоя кремния на строение массива КНК GaAs, выращенного с использованием потоков атомов Ga и молекул As_4 на подложках GaAs, отклоненных от грани (001) не более чем на 0.1° .

Выращены четыре структуры (Ст1, Ст2, Ст3, Ст4) с массивами КНК, различающиеся только количеством осажденного методом МЛЭ кремния, использованного для формирования маски. Толщина эпитаксиальных пленок кремния (d_e), выраженная в количестве образующих ее атомных слоев (atomic layer, AL), в Ст1, Ст2, Ст3 и Ст4 составляла 1, 2, 4 и 6 AL соответственно. Образцы выращивались на установке МЛЭ соединений $A^{III}B^V$ „Штат“. Рост структур начинался с буферного слоя GaAs толщиной $0.32 \mu m$, на котором при температуре $510^\circ C$ формировался эпитаксиальный слой кремния. Далее кремний окислялся в шлюзовой камере в атмосфере воздуха при комнатной температуре. КНК выращивались на маскированной поверхности с использованием потоков атомов Ga и молекул As_4 при температуре $620^\circ C$. Плотность потока атомов Ga составляла $1.6 \cdot 10^{14} cm^{-2} \cdot s^{-1}$, а отношение эквивалентных давлений в молекулярных потоках $As_4/Ga \sim 20$. Время роста КНК 15 min. На всех этапах, кроме процесса окисления, состояние поверхности контролировалось методом дифракции быстрых электронов на отражение. Технологические и методологические подробности изложены в [13]. Исследование выращенных структур осуществлялось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Hitachi SU8220.

Тонкие пленки Si на поверхности GaAs(001) растут эпитаксиально (см., например, [15]). До толщины порядка 6 AL они остаются гладкими и не оказывают существенного влияния на исходный характер рельефа поверхности. На рис. 1 приведены полученные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) изображения поверхности подложки GaAs(001) после осаждения и окисления слоя Si с $d_e = 1$ (a) и 6 AL (b). Латеральная неоднородность окисленного эпитаксиального слоя кремния, наблюдаемая на рис. 1, a, значительно уменьшается при увеличении толщины пленки до 6 AL (рис. 1, b).

На рис. 2, a–c приведены РЭМ-изображения поверхности структуры Ст1 с $d_e = 1$ AL. Структура содержит массив ПКНК, ориентированных параллельно направлению $[\bar{1}10]$. Плотность массива составляет $\sim 7.8 \cdot 10^7 cm^{-2}$ при следующих характерных размерах нанокристаллов: длина $\sim 700 nm$, ширина у основания $\sim 200 nm$, высота $\sim 150 nm$. Направления роста ПКНК (обозначены светлыми стрелками на рис. 2, a) совпадают с направлениями $[\bar{1}10]$ и $[1\bar{1}0]$. Огранка и ориентация выращенных ПКНК хорошо согласуются с литературными данными (например, [16]). Кристаллографические направления образцов Ст1–Ст4 определены путем привязки их сколов к сверхструктурной ячейке (2×4) на GaAs(001), наблюдаемой *in situ* в установке роста методом дифракции быстрых электронов на отражение. Планарные КНК окружены нанокристаллами GaAs меньших размеров неправильной формы, не имеющими явно выраженной огранки (нанокристаллитами) (рис. 2, b). Нанокристаллиты имеют высоту $\leq 12 nm$ и латеральные размеры от ~ 12 до $\sim 50 nm$. Их концентрация составляет $\sim 1.2 \cdot 10^{11} cm^{-2}$. На поверхности присутствуют также отдельные скопления нанокристаллов, схожих по огранке и ориентации с ПКНК, но значительно меньших

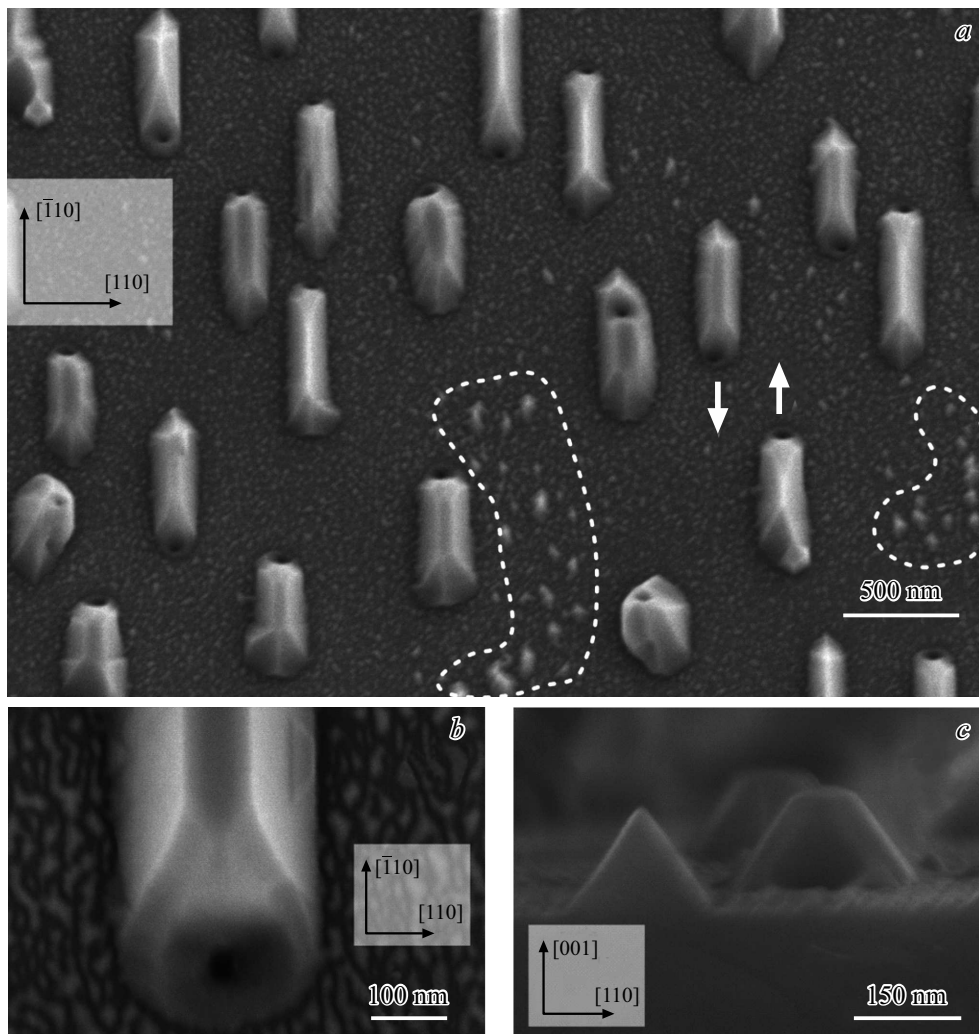


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности структуры Ст1. *a* и *b* — вид сверху, *c* — поперечное сечение.

размеров (выделены на рис. 2, *a* светлыми штриховыми контурами).

В левом столбце на рис. 3 представлены РЭМ-изображения поверхности структуры Ст2 с $d_e = 2$ AL. Преобладают длинные наклонные КНК, ориентированные вдоль направлений $\langle 111 \rangle A$, с характерной длиной 900–1200 nm при толщине ~ 40 nm. Плотность таких наклонных КНК составляет $\sim 2.9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Также присутствуют более короткие наклонные КНК с плотностью $\sim 3.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, ориентированные в направлениях $\langle 111 \rangle B$. Помимо длинных и коротких наклонных КНК наблюдается массив вытянутых вдоль направления $[\bar{1}10]$ кристаллитов нерегулярной формы и размеров с плотностью $\sim 4.2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Их продольные и поперечные латеральные размеры лежат в пределах 170–690 и 60–170 nm соответственно.

Наличие наклонных КНК с ориентацией $\langle 111 \rangle A$ является неожиданным результатом. Из литературных источников известно [16], что при формировании КНК GaAs по механизму ПЖК направление их роста задается

гранями $\{111\} B$, поэтому на GaAs(001) наклонные КНК растут в направлениях $\langle 111 \rangle B$. Возможные причины наличия наклонных КНК, ориентированных в направлениях $\langle 111 \rangle A$, обсуждаются далее.

РЭМ-изображения поверхности Ст3 с $d_e = 4$ AL представлены в центральном столбце на рис. 3. Длина наклонных КНК с ориентацией $\langle 111 \rangle A$, образующих основной массив КНК, лежит в пределах от 1000 до 1470 nm при толщине ~ 60 nm. Плотность таких КНК составляет $\sim 1.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Доля наклонных КНК с ориентацией $\langle 111 \rangle B$ невелика по сравнению с основным массивом. Их плотность не превышает $\sim 1.6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Помимо наклонных КНК на поверхности присутствует массив вытянутых нанокристаллитов, лежащих в плоскости подложки. Они имеют нерегулярные латеральные размеры (продольные — 240–580 nm — и поперечные — 80–190 nm), форму и ориентацию. Их оценочная плотность близка к $\sim 1.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Поверхность Ст4 с $d_e = 6$ AL заселена преимущественно наклонными КНК с ориентацией $\langle 111 \rangle A$ (пра-

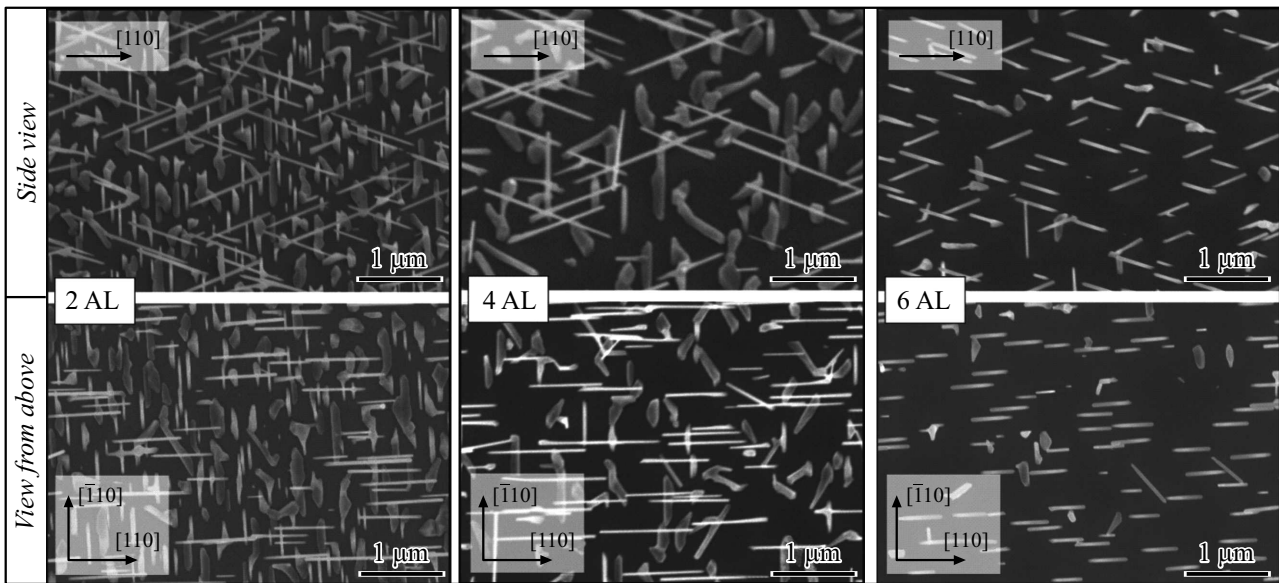


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности структур с маской на основе слоя кремния толщиной 2 AL (левый столбец), 4 AL (центральный столбец) и 6 AL (правый столбец). Верхние изображения — вид под углом наблюдения $\sim 30^\circ$ к плоскости (001), нижние — вид сверху.

вый столбец на рис. 3). Их длина колеблется от 200 до 530 nm при толщине ~ 40 nm. Плотность таких КНК $\sim 2.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Кроме того, наблюдаются нанокристаллиты с латеральными размерами не более 330×140 nm и плотностью $\sim 4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

В настоящей работе установлено, что строение образующихся массивов КНК существенным образом зависит от толщины эпитаксиальной пленки кремния. Так, на подложках GaAs(001) с маской на основе эпитаксиальной пленки кремния толщиной ~ 1 AL зарождаются и растут планарные КНК, ориентированные вдоль направлений $[\bar{1}10]$ и $[1\bar{1}0]$. Во всех остальных случаях образуются наклонные КНК как с ориентацией $\langle 111 \rangle_A$, так и с ориентацией $\langle 111 \rangle_B$. Поверхностная концентрация наклонных КНК с ориентацией $\langle 111 \rangle_A$ от образца Ст2 к образцу Ст4 меняется незначительно, в то время как плотность наклонных КНК с ориентацией $\langle 111 \rangle_B$ снижается более чем на два порядка. Наряду с наклонными КНК образуются массивы кристаллитов, морфология, размеры и поверхностная концентрация которых зависят от толщины эпитаксиального слоя Si. В ряду значений $d_e = 2, 4$ и 6 AL плотность кристаллитов снижается на порядок.

Влияние исходной толщины эпитаксиального слоя кремния на наблюдаемое строение массивов КНК (в частности, на наличие наклонных КНК с ориентацией $\langle 111 \rangle_A$) и их окружение может быть обусловлено рядом следующих причин. Во-первых, окисление эпитаксиальных пленок кремния ограничивается верхними 1–3 атомными слоями [13]. При этом между окислом кремния и GaAs предположительно сохраняется слой атомов Si, непосредственно связанных с атомами As или Ga подложки GaAs. Предположение основывается

на результатах работ [17,18]. Во-вторых, жидкий галлий способен растворять как окислы кремния, так и его эпитаксиальные слои. В-третьих, в гетеросистеме GaAs/Si/GaAs(001) порядок чередования слоев атомов Ga и As в верхнем эпитаксиальном слое GaAs меняется относительно порядка чередования атомов в подложке GaAs(001) в зависимости от числа слоев кремния (N) [19].

В нашем случае формирование эпитаксиального слоя атомов Si осуществлялось на Ga-стабилизированной поверхности GaAs(001) [13], поэтому атомы кремния со стороны подложки оказываются связанными с атомами галлия. Зарождение GaAs на поверхности пленки Si происходит под каплей Ga в условиях сильного обеднения по мышьяку, что обуславливает формирование гетероперехода вида $\dots/As/Ga/Si/\dots$. При нечетных значениях N складывается последовательность слоев вида $\dots/As/Ga/Si_{As}/\dots/Si_{Ga}/Si_{As}/Ga/As/\dots$, а в случае четных значений N — вида $\dots/As/Ga/Si_{Ga}/\dots/Si_{Ga}/Si_{As}/Ga/As/\dots$. Символами Si_{As} и Si_{Ga} обозначены слои атомов кремния на месте слоев атомов мышьяка и галлия соответственно. Если учесть, что направление самокаталитического роста КНК GaAs по механизму ПЖК задается гранями $\{111\}_B$, то можно предположить, что в случае маски на основе окисленных эпитаксиальных слоев Si/GaAs(001) направление роста КНК в системе координат подложки будет определяться четностью количества слоев Si, оставшихся на поверхности GaAs после растворения окисла кремния. Полное отсутствие или нечетное количество оставшихся под каплей слоев Si ведет к зарождению наклонных КНК с ориентацией $\langle 111 \rangle_B$, а

в случае четного количества слоев Si — с ориентацией $\langle 111 \rangle_A$.

В случае Ст1 капли галлия перемещались по поверхности гетероструктуры, предположительно полностью растворяя под собой предельно тонкий маскирующий слой. Это послужило причиной нарушения условий формирования наклонных КНК и обусловило образование ПКНК. Существенно облегчить процесс растворения маски могла ее латеральная неоднородность (рис. 1, *a*). Эта неоднородность, вероятно, также способствовала и формированию массива мелких нанокристаллитов (рис. 2, *b*), которые на других образцах не наблюдаются. Увеличение количества осажденного кремния до 2 AL и более качественно меняет результат взаимодействия капелек галлия с маской и поверхностью кристалла, освобожденной от окисла. В случае масок на основе эпитаксиальных пленок кремния толщиной более 2 AL система SiO_x/Si/GaAs приближается по свойствам к системе SiO₂/Si.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКП „Наноструктуры“ за проведение РЭМ-исследований, а также Н.Л. Шварц за полезные и интересные дискуссии, касающиеся материала настоящей работы.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта № 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E. Barrigón, M. Heurlin, Z. Bi, B. Monemar, L. Samuelson, *Chem. Rev.*, **119** (15), 9170 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00075
- [2] H.-J. Choi, in *Handbook of crystal growth: thin films and epitaxy*, 2nd ed. (Elsevier, Amsterdam, 2014), p. 399–439.
- [3] K.A. Dick, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **54** (3-4), 138 (2008). DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2008.09.001
- [4] S. Breuer, M. Hilse, A. Trampert, L. Geelhaar, H. Riechert, *Phys. Rev. B*, **82** (7), 075406 (2010). DOI: 10.1103/PHYSREVB.82.075406
- [5] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, J.C. Harmand, V.M. Ustinov, *Phys. Rev. E*, **73** (2), 021603 (2006). DOI: 10.1103/PHYSREVE.73.021603
- [6] J.C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M.-N. Mérat-Combes, L. Travers, F. Glas, *Appl. Phys. Lett.*, **87** (20), 203101 (2005). DOI: 10.1063/1.2128487
- [7] S. Breuer, C. Pfuller, T. Flissikowski, O. Brandt, H.T. Grahn, L. Geelhaar, H. Riechert, *Nano Lett.*, **11** (3), 1276 (2011). DOI: 10.1021/nl104316t
- [8] A. Fontcuberta i Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol, J.R. Morante, *Appl. Phys. Lett.*, **92** (6), 063112 (2008). DOI: 10.1063/1.2837191
- [9] F. Matteini, G. Tütüncüoğlu, H. Potts, F. Jabeen, A. Fontcuberta i Morral, *Cryst. Growth Des.*, **15** (7), 3105 (2015). DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00374
- [10] F. Matteini, G. Tütüncüoğlu, D. Ruffer, E. Alarcón-Lladó, A. Fontcuberta i Morral, *J. Cryst. Growth.*, **404**, 246 (2014). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.07.034
- [11] T. Rieger, S. Heiderich, S. Lenk, M.I. Lepsa, D. Grützmacher, *J. Cryst. Growth.*, **353** (1), 39 (2012). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.05.006
- [12] S. Ambrosini, M. Fanetti, V. Grillo, A. Franciosi, S. Rubini, *AIP Adv.*, **1** (4), 042142 (2011). DOI: 10.1063/1.3664133
- [13] Е.А. Емельянов, А.Г. Настовьяк, М.О. Петрушков, М.Ю. Есин, Т.А. Гаврилова, М.А. Пулято, Н.Л. Шварц, В.А. Швец, А.В. Васев, Б.Р. Семягин, В.В. Преображенский, *Письма в ЖТФ*, **46** (4), 11 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.04.49042.18065 [Е.А. Emelyanov, A.G. Nastovjak, M.O. Petrushkov, M.Yu. Esin, T.A. Gavrilova, M.A. Putyato, N.L. Schwartz, V.A. Shvets, A.V. Vasev, B.R. Semyagin, V.V. Preobrazhenskii, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (2), 161 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020020194].
- [14] P. Aseev, A. Fursina, F. Boekhout, F. Krizek, J.E. Sestoft, F. Borsoi, S. Heedt, G. Wang, L. Binci, S. Martí-Sánchez, T. Swoboda, R. Koops, E. Uccelli, J. Arbiol, P. Krogstrup, L.P. Kouwenhoven, P. Caroff, *Nano Lett.*, **19** (1), 218 (2019). DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b03733
- [15] M. López, Y. Takano, K. Pak, H. Yonezu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (6R), 1745 (1992). DOI: 10.1143/JJAP.31.1745
- [16] R.S. Dowdy, D.A. Walko, X. Li, *Nanotechnology*, **24** (3), 035304 (2013). DOI: 10.1088/0957-4484/24/3/035304
- [17] I. Jiménez, F.J. Palomares, J. Avila, M.T. Cuberes, F. Soria, J.L. Sacedón, K. Horn, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **11** (4), 1028 (1993). DOI: 10.1116/1.578808
- [18] J. Ivanco, T. Kubota, H. Kobayashi, *J. Appl. Phys.*, **97** (7), 073712 (2005). DOI: 10.1063/1.1873037
- [19] S. Koh, T. Kondo, T. Ishiwada, C. Iwamoto, H. Ichinose, H. Yaguchi, T. Usami, Y. Shiraki, R. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (12B), L1493 (1998). DOI: 10.1143/JJAP.37.L1493