

Свойства нановискеров GaAs на поверхности GaAs (111)В, полученных комбинированным методом

© А.А. Тонких^{†*}, Г.Э. Цырлин^{†*}, Ю.Б. Самсоненко^{†*}, И.П. Сошников*, В.М. Устинов*

[†] Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
190103 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 2 марта 2004 г. Принята к печати 4 марта 2004 г.)

Комбинированным методом вакуумного напыления и молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaAs (111)В синтезированы массивы нитевидных кристаллов (вискеров) GaAs. Структурные свойства поверхности полученных образцов исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа. Обнаружено, что поверхностная плотность вискеров составляет величину $(1-2) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Характерные размеры вискеров: 30–150 нм (диаметр) и 300–800 нм (длина). Показана возможность управлять размерами вискеров путем изменения условий роста и толщины напыленной пленки золота.

1. Введение

Нитевидные кристаллы, или вискеры (whiskers) известны достаточно длительное время. Согласно классическим представлениям, нитевидные кристаллы — это кристаллические твердые тела, длина которых значительно превышает их диаметр. Важнейшим свойством данного рода объектов, активно используемых в современной промышленной технологии, является их высокая механическая прочность. Размеры подобных нитевидных кристаллов составляют величины порядка нескольких микрометров — диаметр и десятые доли сантиметра — длина. Механизм роста нитевидных кристаллов был предложен Вагнером и Эллисом в 1964 г. [1], что положило начало исследованию искусственных нитевидных кристаллов, которые в дальнейшем были синтезированы из различных кристаллических твердых тел. Большой вклад в развитие технологии нитевидных кристаллов в нашей стране был сделан Е.И. Гиваргизовым, в монографии которого [2] дан подробный обзор свойств, методик и теорий формирования нитевидных кристаллов, известных к 1977 г. В настоящее время интерес к нитевидным кристаллам обусловлен тем, что современные технологии позволяют создавать нановискеры (НВ), т.е. нитевидные кристаллы диаметром порядка нескольких десятков нанометров [3]. Подобные объекты могут найти применение при создании многоострийных катодов, а также сверхострых зондов для зондовой микроскопии [4]. Использование полупроводникового материала, например GaAs, при изготовлении НВ позволяет рассматривать их как вертикальные квантовые проволоки. Таким образом, диапазон применения НВ может быть расширен в область полупроводниковой микро- и оптоэлектроники. На основе НВ уже синтезированы первые нанотранзисторы [5]. Предложено использовать НВ GaAs в качестве излучателей света видимого диапазона, концепция которых обсуждалась в [6]. Заметим, что ранее [7] в системе материалов GaAs/AlAs уже была

показана возможность создания квантовых латеральных проволок на подложках GaAs, ориентированных в направлениях, отличных от (100), и предложены пути их использования. Квантовые проволоки, полученные данным методом, зачастую связаны между собой за счет эффектов электронного туннелирования, что затрудняет их исследование и использование в качестве изолированных одномерных объектов. Применение НВ позволяет синтезировать нанопроволоки, ориентированные под углом к поверхности подложки [8], в частности под прямым углом. Кроме того, могут быть получены нанопроволоки – НВ, не связанные электронным туннелированием.

В данной работе нами предлагается методика получения НВ GaAs на подложке GaAs (111)В комбинированным методом вакуумного напыления Au и эпитаксиального роста GaAs в камере установки молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ).

2. Эксперимент

Механизм роста нитевидных кристаллов (молекулярный пучок)–жидкость–кристалл, являющийся модификацией метода пар–жидкость–кристалл (ПЖК), предложенного Вагнером и Эллисом [1], предполагает наличие нескольких стадий этого процесса. Нами использовалась технология, включающая трехстадийный процесс формирования НВ. Первый этап заключался в подготовке поверхности GaAs методом, описанным далее. Второй этап заключался в формировании на поверхности GaAs пленки Au (металла — катализатора). Третьим этапом процесса являлись формирование капель GaAsAu и рост НВ. При этом, согласно механизму ПЖК, рост НВ должен происходить в тех местах на поверхности, на которых ранее были сформированы капли GaAsAu — катализатора роста нитевидных кристаллов.

В [8] было показано, что при выращивании нитевидных кристаллов GaAs по механизму ПЖК рост происходит преимущественно в кристаллографическом

[†] E-mail: alex234@newmail.ru

направлении [111]. С целью получения НВ, ориентированных нормально к поверхности подложки, нами была выбрана ориентация поверхности GaAs (111)В. Первый этап подготовки поверхности GaAs осуществлялся следующим образом. Подложка GaAs (111)В помещалась в ростовую камеру установки МПЭ ЭП1203 (НТО АН СССР), где с ее поверхности удалялся окисный слой при температуре 610°C в потоке As_4 . После удаления окисного слоя выращивался буферный слой GaAs толщиной $0.25\ \mu\text{м}$ при температуре 550°C , сглаживающий возможные неровности поверхности. Далее поверхность образца покрывалась слоем мышьяка толщиной $\sim 1\ \text{нм}$ при температуре подложки $< 200^{\circ}\text{C}$ с целью предотвращения формирования естественного окисла при транспорте образцов из установки МПЭ в установку напыления золота (ВУП-5, НПО Электрон, Сумы, Украина).

Этап формирования пленки Au на поверхности GaAs проводился следующим образом. Вначале осуществлялось удаление защитного слоя As термическим нагревом образца до $(250 \pm 10)^{\circ}\text{C}$. После удаления As образец охлаждался до температуры 110°C , при которой на поверхность GaAs (111)В наносилась пленка Au методом вакуумного осаждения из источника с электронным ударом. В качестве исходного материала использовалось золото чистоты не хуже 99.99%. Контроль толщины напыляемого золота осуществлялся методом измерения пропускания света. Точность измерений была не хуже $\sim 0.1\%$, что соответствует $\sim 0.2\ \text{нм}$ при малой толщине слоя Au. Изображение поверхности GaAs (111)В, покрытой слоем Au, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), является свидетельством гладкости поверхности. После напыления золотой пленки образцы вновь помещались в ростовую камеру установки МПЭ. Картины дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО), снимавшиеся непосредственно после помещения образцов в ростовую камеру, свидетельствовали об аморфной структуре поверхности, отражая либо аморфное состояние осажденной пленки золота, либо присутствие на поверхности оксидного слоя.

В ростовой камере МПЭ осуществлялся нагрев образцов для удаления оксидного слоя и формирования капель GaAsAu, насыщенных галлием и мышьяком. Наивысшей температурой, лимитирующей нижнюю границу необходимого прогрева образца, была температура удаления окисного слоя GaAs ($\sim 610^{\circ}\text{C}$). После прогрева в течение 5 мин температура образца понижалась до 550°C и следовало осаждение GaAs. Эффективная скорость роста GaAs составляла 1 монослой в 1 секунду, соотношение потоков Ga и As_4 было ~ 1 . Контроль за процессом формирования НВ осуществлялся *in situ* с помощью системы регистрации картин ДБЭО [9]. Исследовалось три образца. В образцах 1 и 2 эффективные толщины слоев GaAs были $200\ \text{нм}$. Образцы 1 и 2 различались толщиной напыленной пленки золота: в образце 1 толщина Au составляла величину $2.5\ \text{нм}$, в

образце 2 — $1.2\ \text{нм}$. В образце 3 эффективная толщина слоя GaAs была $500\ \text{нм}$, а толщина слоя Au — $1.2\ \text{нм}$.

Исследование поверхностной морфологии образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе CamScan S4-90FE с полевым катодом в режиме вторичных электронов при энергии зондирующего пучка $20\ \text{кэВ}$, направленного под углом 27° к поверхности подложки GaAs.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, а представлена картина ДБЭО от поверхности GaAs (111)В в азимуте [110], снятая после осаждения слоя GaAs с эффективной толщиной $24\ \text{нм}$. Помимо основных рефлексов реконструкции поверхности GaAs (111)В на дифракционной картине наблюдаются точечные рефлексы (обозначены белыми стрелками).

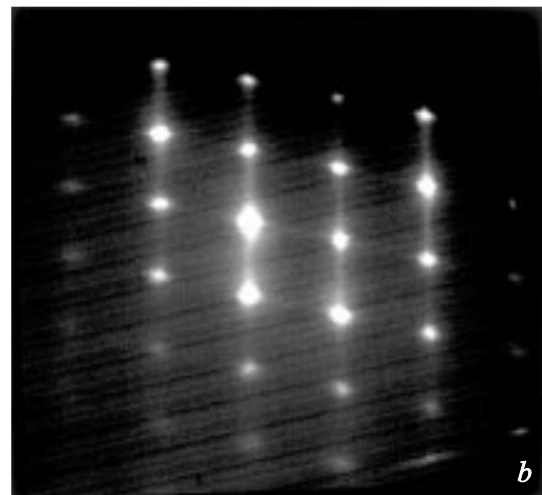
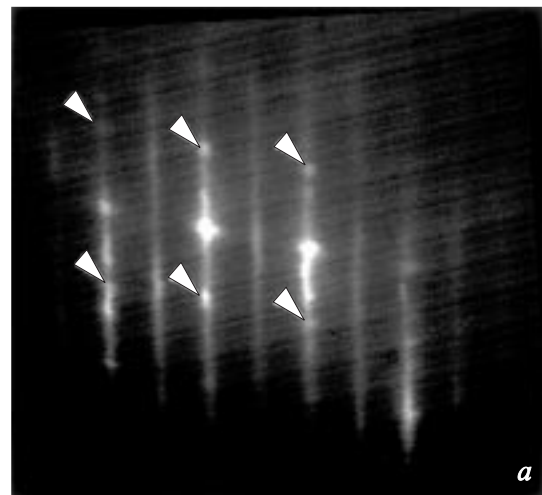


Рис. 1. Картины ДБЭО от поверхности GaAs (111)В после осаждения слоя GaAs с эффективной толщиной $24\ \text{нм}$ (а) и от системы НВ после завершения ростового процесса (b). а — белые стрелки направлены на дополнительные рефлексы от системы НВ. Энергия электронного пучка $25\ \text{кэВ}$.

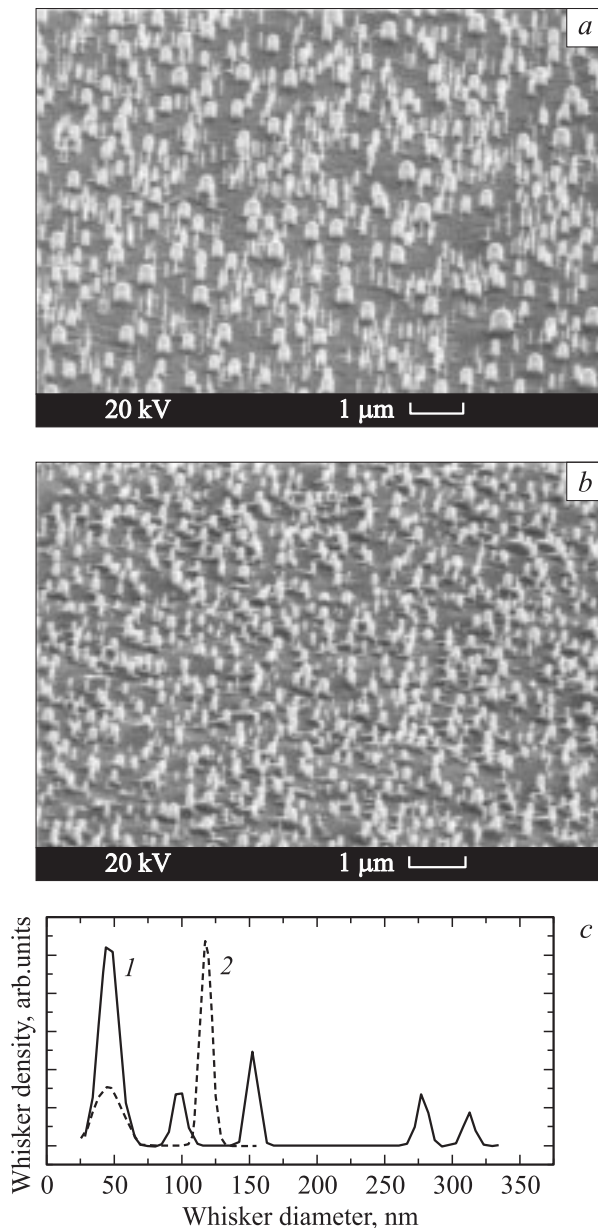


Рис. 2. СЭМ-изображения участков поверхности образца 1 (*a*) и образца 2 (*b*) с НВ. *c* — распределение НВ по диаметрам для образцов 1 (1) и 2 (2).

об образовании развитой поверхностной структуры, в нашем случае — НВ. Заметим, что точечные рефлексы выстраиваются в регулярную сетку, характерную для дифракции монокристаллических систем. На рис. 1, *b* приведена картина ДБЭО от образца с системой НВ после завершения ростового процесса. В данном случае видна только сетка дифракционных максимумов, а линейчатая картина тяжей от поверхности GaAs (111)В отсутствует. Реконструкция поверхности GaAs (111)В не наблюдается ни в одном азимуте. Таким образом, дифракционная картина на рис. 1, *b* может быть интерпретирована как картина дифракции электронов на отражение системы НВ. Характер приведенной на рис. 1, *b*

дифракционной картины соответствует дифракции монокристалла GaAs в направлении [110] — см. [10,11].

На рис. 2, *a* представлено СЭМ-изображение участка поверхности образца 1 с массивом НВ. Из рисунка видно, что НВ ориентированы по нормали к поверхности (111) GaAs. Плотность массива НВ в данном случае составляет величину $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. На рис. 2, *b* представлено СЭМ-изображение образца 2, отличающегося от предыдущего лишь толщиной начальной пленки Au, которая равна 1.2 нм. Плотность массива НВ в образце 2 близка к плотности НВ в образце 1 и составляет $1.8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Важно отметить, что длины НВ в образцах 1 и 2 принадлежат диапазону 100–400 нм, свидетельствуя о достаточно широком распределении длин. Заметим, что максимальные длины НВ не превосходят величину $2d_{\text{eff}}$, где d_{eff} — эффективная толщина осажденного на поверхность GaAs. Другим важным параметром, характеризующим НК, является его диаметр. На рис. 2, *c* приведено распределение по диаметрам, аппроксимированное функциями Гаусса, для образцов, изображенных на рис. 2, *a* и *b*. В образце 1 с большей толщиной слоя Au НВ имеют широкий разброс по величине диаметра. Максимумы распределения приходятся на НВ с $d \approx 45, 95, 155, 275$ и 310 нм. В образце 2, где начальный слой Au был 1.2 нм, распределение по диаметрам выглядит иначе. Наиболее характерные НВ имеют $d \approx 35\text{--}50$ и 120 нм. Таким образом, можно заключить, что массив НВ в образце 2 более однороден по диаметрам. Ранее в ряде работ [3,12] обсуждался вопрос взаимосвязи размеров капли расплава — катализатора роста нитевидных кристаллов и диаметра нитевидных кристаллов, полученных методом газофазной эпитаксии. Было показано [12], что диаметр нитевидного кристалла в большинстве случаев равен или несколько превосходит диаметр капли GaAsAu. Последний в свою очередь зависит от толщины исходной пленки золота [2]. Было показано [2], что уменьшение толщины начальной пленки Au может приводить к уменьшению дисперсии и характерного размера капель GaAsAu, что приводит к соответствующим изменениям в системе нитевидных кристаллов. Например, в [8] было показано, что при осаждении начальной пленки Au толщиной 0.2 нм диаметр НВ InAs в верхней части равен 20 нм. Сравнивая распределение по диаметрам НВ в образцах 1 и 2, отметим, что, действительно, в случае меньшей толщины пленки Au разброс НВ по диаметрам меньше. В образце 2 не встречаются НВ с диаметрами более 200 нм, а максимум распределения приходится на диаметр $d \approx 120$ нм. Кроме того, в образце 2 наблюдаются НВ с диаметрами ~ 20 нм, которые не наблюдаются в образце 1. Однако доля подобных НВ в массиве невелика и основной максимум распределения НВ малого диаметра приходится на тот же диапазон, что и в образце 1, — 30–50 нм.

Эффект ограничения минимального диаметра, наблюдения в наших экспериментах, может быть следствием двух явлений. Во-первых, известно [2], что при получении нитевидных кристаллов по механизму ПЖК

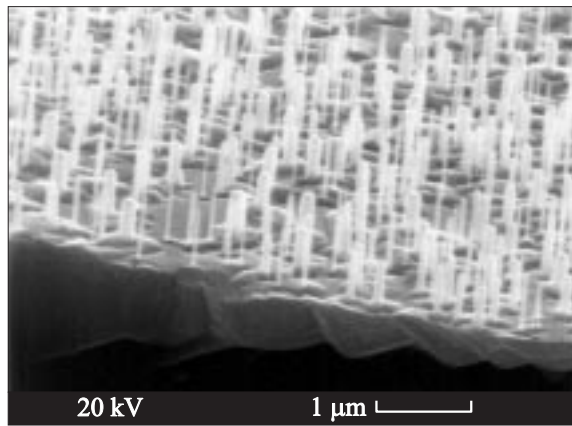


Рис. 3. СЭМ-изображение участка поверхности образца 3 с НВ, снятое вблизи скола.

диаметр кристаллов не может быть сколь угодно малым, а существует некий критический диаметр, ниже которого рост нитевидного кристалла невозможен. Во-вторых, применяемая нами методика формирования капелек GaAsAu основана на термическом распаде начальной пленки Au на массив капелек GaAsAu. Проведение этого процесса при более низкой температуре должно способствовать снижению характерных размеров капелек и уменьшению диаметра кристаллов [8]. В нашем случае температура, при которой происходило формирование капелек GaAsAu, определялась температурой удаления окисного слоя с поверхности GaAs и не могла быть снижена в целях достижения меньших размеров капелек при данной толщине Au.

Актуальным с точки зрения практических применений является увеличение длины НВ до величин ~ 1 мкм и более, а также увеличение соотношения длина/диаметр. Решение данного вопроса возможно при согласованном выборе распределения капелек GaAsAu на поверхности GaAs, из которых формируются НВ, и количества осаждаемого GaAs. В образце 3, СЭМ-изображение которого представлено на рис. 3, был реализован данный подход путем увеличения количества осаждаемого GaAs. Распределение капелек GaAsAu, задающее распределение НВ по диаметрам и плотность массива НВ, выбиралось таким же, как в образце 2, за счет осаждения начальной пленки Au толщиной 1.2 нм и тех же условий предварительного отжига поверхности. Эффективная толщина напыляемого GaAs составляла 500 нм. Изображение образца 3 (рис. 3) снято вблизи скола, который был сделан после получения НВ. Заметим, что на границе кристалла не образуются области с поврежденными НВ, которые могли появиться за счет механических напряжений, возникающих во время образования скола, что подтверждает высокую механическую прочность синтезированных НВ GaAs. Плотность НВ, составляющая величину $2 \cdot 10^9$ см $^{-2}$, и распределение по диаметрам в образце 3 близки к соответствующим величинам образца 2. Длина НВ лежит в диапазоне 500–

800 нм, соотношение длины к диаметру для некоторых НВ достигает 20–25. Наибольшие длины НВ, так же как и в случае первых двух образцов, не превышают величины $2d_{\text{эф}}$. Очевидным является тот факт, что увеличение эффективной толщины пленки GaAs приводит к увеличению длины НВ GaAs по сравнению с образцом 2. Таким образом, длина нановискеров, которые могут быть выращены методом МПЭ, лежит в диапазоне от 100 нм до нескольких микрометров и в основном определяется количеством осажденного GaAs. Мы полагаем, что диаметр НВ может быть уменьшен до 20 нм и менее за счет напыления пленки Au меньшей толщины и понижения температуры образования капелек GaAsAu.

4. Заключение

Предложена эффективная методика формирования нитевидных кристаллов нанометрового диапазона (диаметр ~ 100 нм). Синтезированные массивы нановискеров GaAs ориентированы строго по нормали к поверхности GaAs (111)В и имеют высокую поверхностную плотность, $\sim 10^9$ см $^{-3}$. Показано, что уменьшение толщины пленки Au смещает распределение нановискеров по диаметрам в сторону меньших значений. Обнаружено, что длина нановискеров ограничена величиной, равной удвоенной эффективной толщине осаждаемого слоя GaAs. Полученные массивы НВ могут быть использованы при изготовлении многоострийных катодов, а также, вследствие их высокой прочности, для разделения биологических и органических веществ. Кроме того, в дальнейшем мы предполагаем развить методику заравнивания нановискеров слоем $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с большим содержанием Al с целью получения излучения видимого диапазона из гетероструктуры GaAs/AlGaAs с квантовыми проволоками — нановискерами.

Коллектив авторов выражает благодарность В.Г. Дубровскому и В.Э. Птицыну за содержательные обсуждения полученных результатов, а также В.М. Бусову и С.И. Трошкову за измерения образцов на сканирующем электронном микроскопе. Г.Э. Цырлин выражает признательность Alexander von Humboldt Stiftung.

Работа выполнена при поддержке различных программ РАН.

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] B.J. Ohlsson, M.T. Bjork, M.H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson, L.R. Wallenberg. Appl. Phys. Lett., **79** (20), 3335 (2001).
- [4] Е.И. Гиваргизов. Природа, **11**, 20 (2003).
- [5] Y. Cui, C.M. Lieber. Science, **291**, 851 (2000).
- [6] K. Haraguchi, T. Katsuyama, K. Hiruma, K. Ogawa. Appl. Phys. Lett., **60**, 745 (1992).

- [7] Ж.И. Алфёров, А.Ю. Егоров, А.Е. Жуков, С.В. Иванов, П.С. Копьев, Н.Н. Леденцов, Б.Я. Мельцер, В.М. Устинов. ФТП, **26** (10), 1715 (1992).
- [8] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Kaatsuyama, K. Ogawa, K. Naraguchi, M. Koguchi, H. Kakibayashi. J. Appl. Phys., **77** (2), 447 (1995).
- [9] Г.М. Гурьянов, В.Н. Демидов, Н.П. Корнеева, В.Н. Петров, Ю.Б. Самсоненко, Г.Э. Цырлин. ЖТФ, **67** (8), 111 (1997).
- [10] F. Bechstedt, R. Enderlein. *Semiconductor surfaces and interfaces* (Akademie-Verlag, Berlin, 1988).
- [11] J.M. Cowley. *Diffraction Physics* (Elsevier, N.Y., 1975).
- [12] Е.И. Гиваргизов, А.А. Чернов. Кристаллография, **18** (1), 147 (1973).

Редактор Л.В. Шаронова

Properties of GaAs nanowhiskers aggregated by a combined method on a GaAs (111)B surface

A.A. Tonkikh, G.E. Cirilin, Yu.B. Samsonenko, I.P. Soshnikov, V.M. Ustinov

Institute for Analytical Instrumentation
Russian Academy of Sciences,
190103 St. Petersburg, Russia
Ioffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Clusters of GaAs nanowhiskers have been synthesized by combining methods of vacuum deposition and molecular beam epitaxy on GaAs (111)B substrates. Structural properties of the samples are investigated by the scanning electron microscopy. It is found that the whisker surface density is $(1-2) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Typical whisker sizes are 30–150 nm (the diameter) and 300–800 nm (the height). Possibility to control the whisker size by varying the growth conditions as well as the initial Au film thickness is demonstrated.