

# Латеральное упорядочение нановискеров GaAs на поверхностях GaAs(111)В и GaAs(110) при молекулярно-пучковой эпитаксии

© Г.Э. Цырлин<sup>†\*</sup>, Н.В. Сибирев<sup>†¶</sup>, С. Sartel<sup>\*</sup>, J.-C. Harmand<sup>\*</sup>

<sup>†</sup> Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр Российской академии наук, 195220 Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*</sup> Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, 190103 Санкт-Петербург, Россия

<sup>#</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>•</sup> LPN CNRS, 91460 Marcoussis, France

(Получена 24 октября 2007 г. Принята к печати 1 ноября 2007 г.)

Рассмотрены возможности получения латерально-упорядоченных массивов нановискеров GaAs на поверхностях GaAs(110) и GaAs(111)В непосредственно при молекулярно-пучковой эпитаксии. Как и в случае подложки GaAs(111)В, на поверхности GaAs(110) нановискеры образуются в гексагональной фазе, что подтверждается и картинами дифракции быстрых электронов на отражение, снятыми при росте нановискеров, и спектрами фотолюминесценции.

PACS: 68.70, 61.46.-w, 61.46.Hk

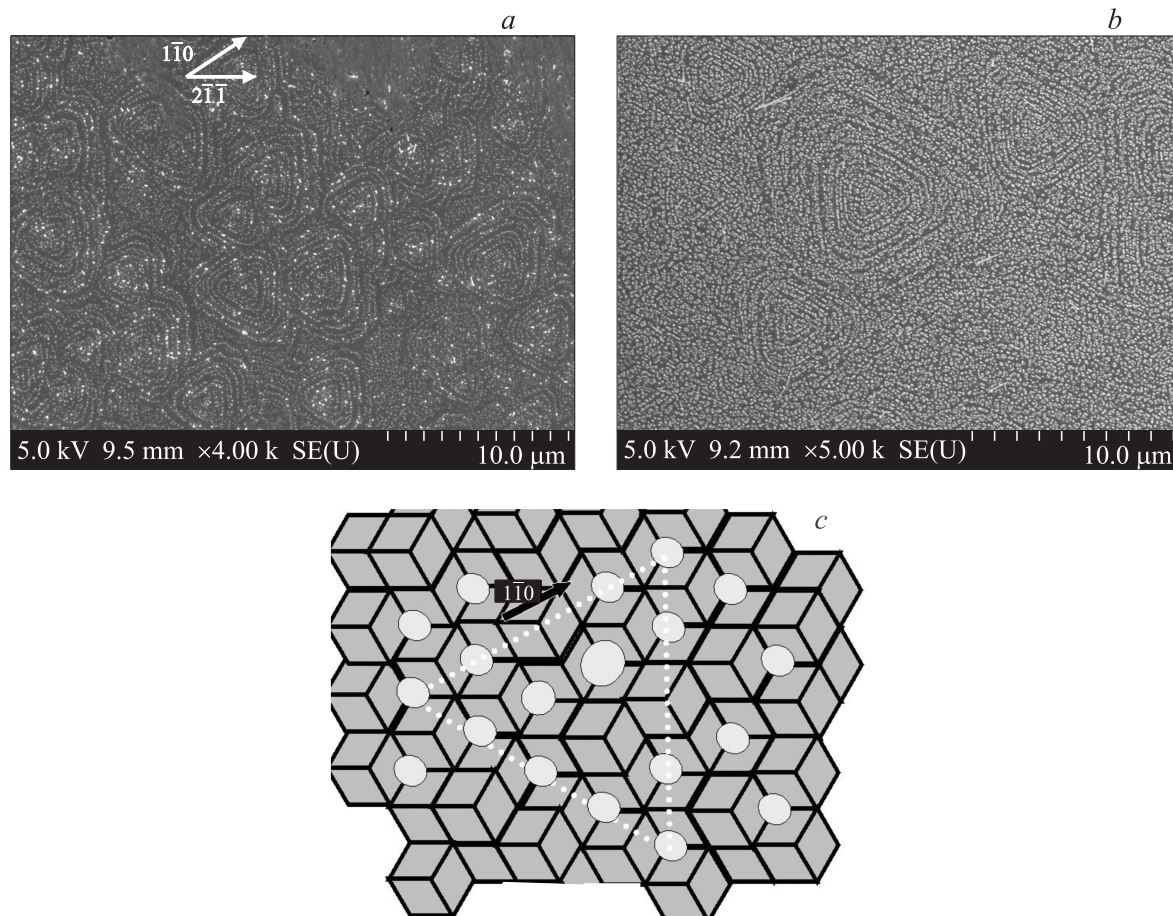
В последнее время отмечается растущий интерес к исследованию процессов создания и свойств полупроводниковых нитевидных кристаллов, или нановискеров (НВ). Нановискеры представляют собой нанообъекты, высота которых в 100 и более раз превышает их диаметр, составляющий величины порядка 10–100 нм. Возможность формирования НВ возникла при появлении новых эпитаксиальных технологий. Подобные НВ обычно получают с помощью эпитаксиальных методик, когда рост происходит на поверхности полупроводника в местах, активированных каплями металла — катализатора. В этом случае металлический катализатор (обычно золото) образует локальный раствор с материалом подложки и при поступлении потока требуемого материала на поверхность за счет кристаллизации на границе происходит рост нитевидных нанокристаллов [1]. Впервые упоминание о подобном новом ростовом механизме, названном пар–жидкость–кристалл (ПЖК), встречается в работе [2] уже в 1964 г. на примере Si. Дальнейшее развитие данного метода получения НВ стало возможным при появлении современных технологий, таких как газофазная эпитаксия (ГФЭ), а в последнее время и молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ). Совсем недавно начали появляться первые публикации, сообщающие о реализации резонансно-туннельных диодов [3], полевых транзисторов [4], светоизлучающих приборов [5,6], фотодетекторов [7,8], биосенсоров [9], свидетельствующие о широчайшем поле возможных применений НВ на современном рынке полупроводниковых приборов. Для ряда приложений необходимо, чтобы НВ формировались на поверхности в виде упорядоченных ансамблей с выраженными направлениями их распределения, и (или) требуется расположение НВ в заранее определенных местах, например для создания транзисторов на осно-

ве НВ [10]. Подобное упорядочение возможно при использовании метода электронной литографии [11], однако этот метод является весьма дорогостоящим и способным обрабатывать ограниченные площади поверхности. В данной работе сообщается о возможности получения самоорганизованных регулярных массивов НВ GaAs, формирующихся непосредственно при МПЭ.

Ростовые эксперименты проводились на установке Riber32, оснащенной твердотельными источниками Ga, As (крекерный вариант, позволяющий получать димеры мышьяка), золота и дифрактометром быстрых электронов на отражение (ДБЭО) для мониторинга состояния поверхности непосредственно в процессе роста. В качестве подложек использовались полуизолирующие подложки GaAs(111)В и GaAs(110). После удаления окисного слоя с поверхности при температуре 630°C подложка охлаждалась до определенной температуры (в зависимости от типа подложки и требуемой морфологии поверхности), и выращивался буферный слой GaAs толщиной 0.1 мкм. Далее осаждался слой золота толщиной менее 1 нм и (в большинстве случаев) производилось напыление слоя GaAs с номинальной толщиной 0.5 мкм. Исследование морфологии поверхности проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Для системы НВ GaAs, полученных на поверхности GaAs(111)В при типичных условиях роста, известно [12], что даже при оптимизированных технологических параметрах (температура подложки  $T_s = 550^\circ\text{C}$ , соотношение потоков элементов V и III групп  $\sim 1$ ) расположение НВ по поверхности не является упорядоченным. В рамках данной работы нами была модифицирована процедура получения буферного слоя — использовались повышенная температура, 630°C, поток мышьяка  $1 \cdot 10^{-5}$  Торр, и осаждение золота проводилось при этой же температуре. Известно, что если пытаться

<sup>¶</sup> E-mail: NickSibirev@yandex.ru

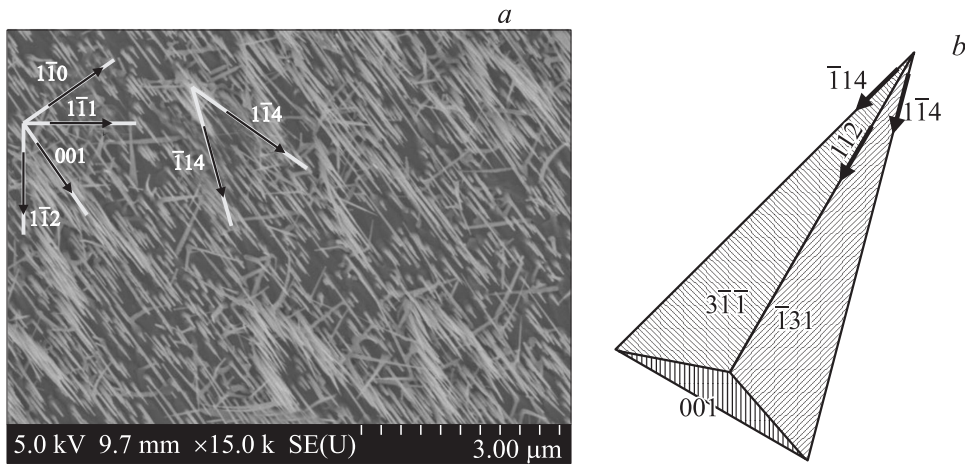


**Рис. 1.** *a* — изображение (вид сверху) участка поверхности после роста буферного слоя и напыления золота. *b* — изображение массива нановискеров GaAs/GaAs(111)В (вид сверху), выращенных на этой поверхности. *c* — модельное изображение поверхности GaAs(111)В, и расположение капель катализатора.

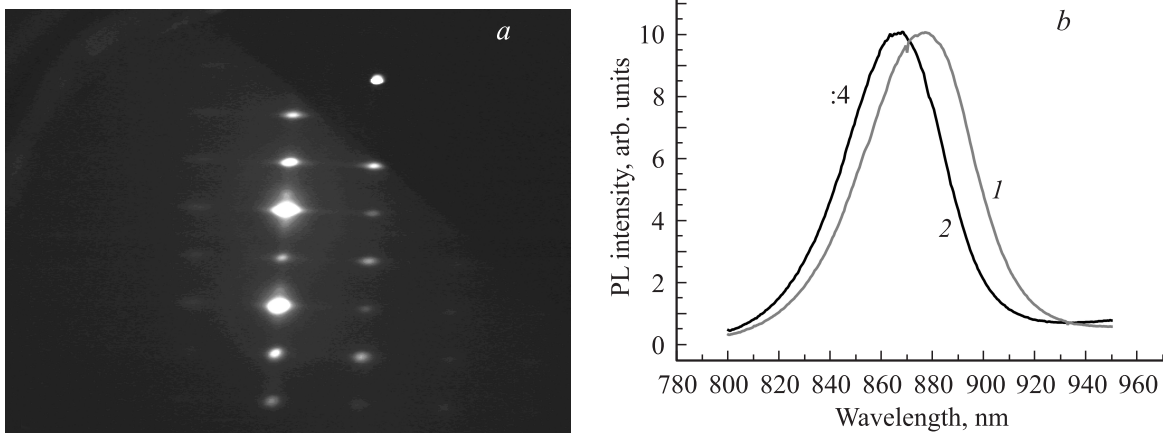
инициировать осаждение НВ GaAs при этой же  $T_s$ , образования НВ не происходит, а эвтектические капли Au/Ga остаются на поверхности. В связи с этим  $T_s$  была понижена до 550°C, после чего производилось осаждение GaAs. Картины ДБЭО, наблюдаемые при осаждении GaAs, имели типичный вид, характерный для НВ с гексагональной и (или) политипной структурой [13]. На рис. 1, *a* приведено характерное СЭМ-изображение (вид сверху) участка поверхности после роста буферного слоя и напыления золота по предложенной процедуре. Очевидно, что поверхностное расположение ростовых центров характеризуется упорядоченностью вдоль треугольников, ориентированных вдоль направлений  $[1\bar{1}0]$ . После напыления GaAs распределение НВ качественно сохраняется (рис. 1, *b*). Рассмотрим движущие силы, которые могут объяснить наблюдаемый эффект. Известно, что поверхность (111)В кристаллов III–V со структурой цинковой обманки оказывается упруго напряженной с поверхностным напряжением  $\tau = 0.5 \text{ Н/м}$  [14,15]. Обычно это объясняют тем, что поверхности (111)А и (111)В наследуют асимметрию решетки решетки кристалла III–V. Атомы элемента III

группы (Ga) на поверхности оказываются связаны с атомами V группы (As) и стремятся образовать плоскую  $sp^2$ -гибридизацию своих электронных облаков, тогда как в объемном кристалле они имеют тетраэдрическую  $sp^3$ -гибридизацию. Поэтому поверхность (111)А испытывает напряжение сжатия и стремится растянуться. Атомы элемента V группы на поверхности оказываются связаны с тремя атомами III группы и образуют плоскую  $sp^3$ -гибридизацию своих электронных облаков (у них есть еще два не спаренных электрона), такую же, как и в объеме, вследствие чего поверхность (111)В оказывается растянутой. Поэтому можно предположить, что при высоких температурах роста (отжига) поверхность (111)В для уменьшения упругой энергии разбивается на грани с наименьшими индексами Миллера (100) (модельное изображение получаемой поверхности приведено на рис. 1, *c*), а капли катализатора стремятся заполнить углубления поверхности, направленные вдоль оси  $[1\bar{1}0]$ .

В случае GaAs(110) известно, что для получения атомарно-гладкой поверхности буферного слоя следует использовать умеренные температуры роста и высокие



**Рис. 2.** Изображение массива нановишеров GaAs/GaAs(110) (вид сверху) (a) и модельное изображение одной из пирамидок, возникновение которых на поверхности приводит к упорядоченному расположению капель (b).

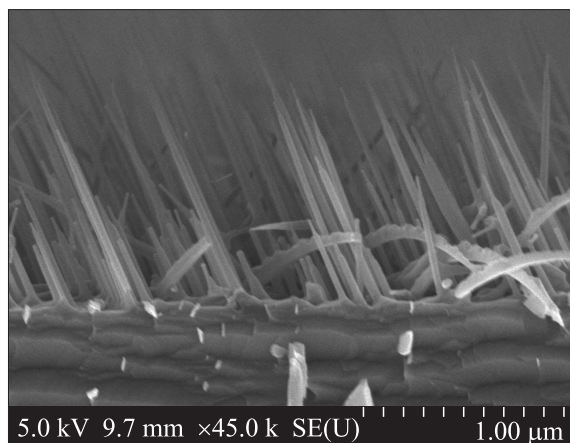


**Рис. 3.** Характерная картина ДБЭО, наблюдаемая при росте нановишеров на поверхности GaAs(110) (a), и спектры фотолюминесценции (PL) от массива нановишеров на поверхности GaAs(110) (1), а также соответствующей подложки (2) при комнатной температуре.

соотношения потоков элементов V и III групп [16]. При этом рост поверхности происходит в режиме „декорирования ступеней“, т.е. моноатомные ступени диффузионно „достраиваются“ за счет поступления адатомов из физсорбированного состояния. Отклонения от оптимальных условий роста приводят к образованию макроступеней, ориентированных в направлениях  $[2\bar{2}1]$  и  $[\bar{2}21]$ . Для наших условий роста их возникновение объясняется образованием пирамидок с гранями  $(311)A$  (рис. 2). Подобная поверхность была нами сформирована при  $T_s = 560^\circ\text{C}$  и соотношении потоков V/III  $\sim 3$ . Осаждение золота и выращивание НВ GaAs проводилось при тех же ростовых условиях. Характерная картина ДБЭО, наблюдаемая при росте НВ, приведена на рис. 3, a. Из рисунка следует, что НВ расположены под углом  $\sim 50^\circ$  к поверхности, а их структура определяется гексагональной фазой. Изображения, полученные методом СЭМ с торца образца, подтверждают наклонный характер расположения НВ, угол составляет  $65^\circ$

(рис. 4), однако, если учесть глубину рисунка, угол составит  $53^\circ$ . Изображение, снятое с поверхности, свидетельствует о том, что основная масса НВ расположена локально-упорядоченно, а направления ориентаций соответствуют выходу на поверхность макроступеней буферного слоя.

Для подтверждения гипотезы о гексагональном строении НВ были измерены спектры фотолюминесценции (ФЛ) от массивов НВ, выращенных на поверхности GaAs(110), и соответствующей подложки при комнатной температуре (рис. 3, b). Приведенные спектры свидетельствуют о том, что наблюдается длинноволновый сдвиг максимума ФЛ для массива НВ на величину  $\sim 10$  мэВ (такая величина характерна для сдвига, связанного с гексагональной фазой НВ), а также об их структурном совершенстве (ФЛ снималась в обычной перпендикулярной геометрии, а максимум излучения должен находиться при регистрации вдоль направления наклона НВ).



**Рис. 4.** СЭМ-изображение массива нановискеров GaAs/GaAs(110) (вид с торца).

Итак, нами показаны возможности упорядочения массива НВ GaAs непосредственно в процессе МПЭ. В случае поверхности GaAs(111)B удается сформировать массивы НВ, расположенных вдоль сторон равносторонних треугольников. Для поверхности GaAs(110) основная часть НВ расположена вдоль предварительно сформированных при росте буферного слоя макроступеней. ФЛ подтверждает гексагональность кристаллической фазы НВ GaAs.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Госконтракта № 02.513.11.3042 ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы“, Европейской программы SANDiE, проекта Filemon35 ANR, грантов РФФИ, а также научных программ Президиума РАН „Квантовая макрофизика“ и „Квантовые наноструктуры“. Один из авторов, Н.В. Сибирев, благодарен фонду „Династия“ за финансовую поддержку.

## Список литературы

- [1] А.А. Тонких, Г.Э. Цырлин, Ю.Б. Самсоненко, И.П. Сошников, В.М. Устинов. ФТП, **38** (10), 1256 (2004).
- [2] R.S. Wagner, W.C. Ellis. Appl. Phys. Lett., **4**, 89 (1964).
- [3] M.T. Björk, B.J. Ohlsson, C. Thelander, A.I. Persson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. Appl. Phys. Lett., **81**, 4458 (2002).
- [4] J. Xiang, W. Lu, Y. Hu, Y. Wu, H. Yan, C.M. Lieber. Nature, **441**, 489 (2006).
- [5] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C.M. Lieber. Nature, **409**, 66 (2001).
- [6] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, C.M. Lieber. Nature, **421**, 241 (2003).
- [7] J. Wang, M.S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, C.M. Lieber. Science, **293**, 1455 (2001).
- [8] H. Pettersson, J. Trögörth, A.I. Persson, L. Landin, D. Hessman, L. Samuelson. Nano Lett., **6**, 229 (2006).

- [9] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W.U. Wang, C.M. Lieber. Nature Biotechnology, **23**, 1294 (2005).
- [10] T. Bryllert, L.-E. Werenergsson, T. Lowgern, L. Samuelson. Nanotechnology, **17**, S227 (2006).
- [11] Г.Э. Цырлин, М. Тchernycheva, С. Sartel, J. Patriarche, L. Vila, J.C. Harmand. Матер. XI Межд. симп. „Нанофизика и нанoeлектроника“ (Нижний Новгород, 2007) с. 187.
- [12] М. Тchernycheva, J.C. Harmand, G. Patriarche, L. Travers, G.E. Cirlin. Nanotechnology, **17**, 4025 (2006).
- [13] 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. ФТТ, **47**, 2121 (2005).
- [14] Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series. Group III: Condensed Matter, v. 42A2, ed. by W. Martienssen (Springer Verlag).
- [15] J.W. Cahn, R.E. Hanneman. Surf. Sci., **1**, 387 (1964).
- [16] D.M. Holmesa, E.S. Toka, J.L. Sudijonoa, T.S. Jonesa, B.A. Joyce. J. Cryst. Growth, **192**, 33 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

## Lateral ordering of GaAs nanowires on GaAs(111)B and GaAs(110) surfaces during molecular beam epitaxy

G.E. Cirlin<sup>†\*</sup>, N.V. Sibirev<sup>+</sup>, C. Sartel<sup>•</sup>, J.-C. Harmand<sup>•</sup>

<sup>+</sup> St. Petersburg Physico-Technological Center for Research and Education, Russian Academy of Sciences, 195220 St. Petersburg, Russia

<sup>\*</sup> Institute for Analytical Instrumentation, Russian Academy of Sciences, 190103 St. Petersburg, Russia

<sup>‡</sup> Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

<sup>•</sup> LPN CNRS, 91460 Marcoussis, France

**Abstract** The possibilities of laterally ordered arrays of GaAs nanowires on GaAs(110) and GaAs(111)B surfaces during molecular beam epitaxy are discussed. Similar to the case of GaAs(111)B nanowires, on GaAs(110) surface nanowires are formed in the hexagonal phase. This fact is supported by reflection high-energy electron diffraction patterns taken during the growth as well as photoluminescence measurements.