

# Формирование полупроводниковых 3D наноструктур на основе ZnSe

© С.В. Алышев<sup>¶</sup>, А.О. Забейайлов, Р.А. Миронов, В.И. Козловский\*, Е.М. Дианов

Научный центр волоконной оптики Российской академии наук,  
119333 Москва, Россия

\* Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

(Получена 20 мая 2009 г. Принята к печати 29 мая 2009 г.)

Методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaAs выращены наноструктуры, содержащие жертвенный слой ZnMgSSe толщиной 10 нм и напряженный бислои ZnSSe/ZnSe толщиной 20 нм. Жертвенный слой был удален селективным травлением, в результате чего были сформированы микротрубки ZnSSe/ZnSe с многослойными стенками.

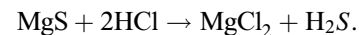
## 1. Введение

В последние годы интерес к непланарным, трехмерным (3D) полупроводниковым наноструктурам значительно возрос из-за уникальных физических свойств, присущих этим объектам, и перспективности возможных применений. Существенным толчком в развитии физики 3D наноструктур послужила предложенная российскими учеными новая технология создания нанообъектов: нанотрубок, наноклец, наноспиралей и других более сложных 3D объектов путем селективного травления напряженных наноструктур [1–3]. Одним из главных достоинств предложенной технологии является прецизионный контроль размеров и формы получаемых наноструктур. Это достигается за счет использования молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), позволяющей контролировать толщину выращиваемых слоев с точностью до монослоя, а также за счет применения литографии и технологии селективного травления. Класс материалов, используемых для создания 3D нанообъектов на основе описанной технологии, быстро расширяется. К настоящему моменту созданы 3D наноструктуры на основе полупроводниковых соединений:  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  [1],  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  [4], металлов  $\text{Au}/\text{Ti}$  [5], полимеров [6], а также композитных структур:  $\text{InGaAs}/\text{GaAs}/\text{Au}$  [7],  $\text{SiGe}/\text{SiO}/\text{Ti}$  [8],  $\text{InGaAs}/\text{Cr}$  [9],  $\text{SiGe}/\text{Si}/\text{SiN}/\text{Cr}$  [10,11]. В данной работе были впервые предложены и реализованы подходы для создания полупроводниковых 3D наноструктур на основе широкозонных соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Эти соединения, обладая интересными оптическими свойствами как в видимом [12], так и в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне [13], перспективны для получения на их основе 3D наноструктур для оптических применений.

### 1.1. Особенности формирования 3D наноструктур на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$

Необходимым условием для освоения новых материалов с помощью технологии отделения напряженной эпитаксиальной структуры от подложки (см. [1]) является

подбор жертвенного слоя, обеспечивающего требуемую селективность травления, а также пары напряженных слоев (напряженность бислоя). Для полупроводниковых соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  хорошим кандидатом на роль жертвенного слоя является соединение MgS. Селективность травления данного соединения по сравнению с ZnSe достигает  $10^8$  при использовании соляной кислоты HCl в качестве травителя [14]:

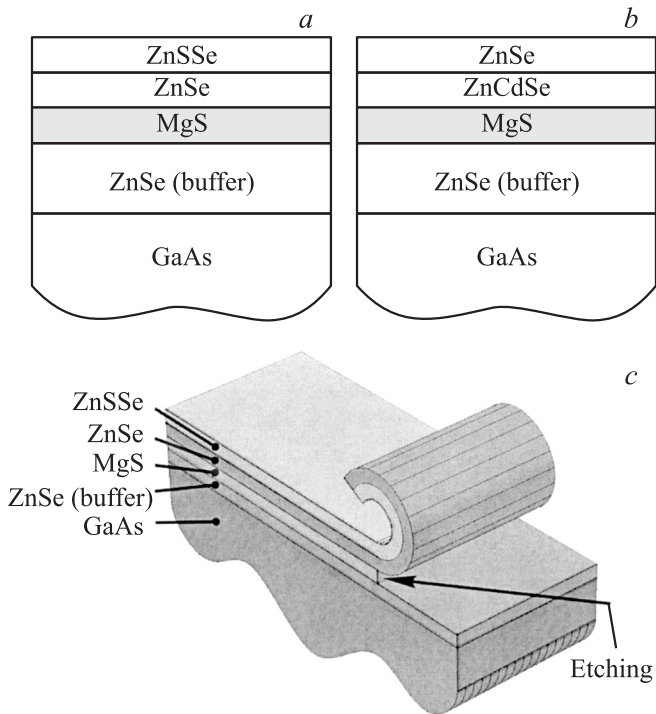


Получаемые в процессе травления соединения  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  растворимы в воде вплоть до высоких концентраций. В качестве напряженного бислоя могут быть использованы ZnSSe/ZnSe или ZnSe/ZnCdSe (рис. 1). Особенности молекулярно-пучковой эпитаксии такого рода структур были подробно исследованы при росте гетероструктур для лазерных применений [15].

### 1.2. Особенности молекулярно-пучковой эпитаксии жертвенного слоя MgS

Основной сложностью при МПЭ слоя MgS является то, что в природе это соединение имеет кристаллическую структуру каменной соли, в то время как эпитаксиальные слои на основе ZnSe формируются на подложке GaAs в структуре цинковой обманки (сфалерита). В работе [16] показано, что MgS может быть сформирован на поверхности ZnSe в структуре цинковой обманки до определенной критической толщины, которая сильно зависит от температуры эпитаксии. После достижения критической толщины рост MgS скачкообразно перестраивается в структуру каменной соли, и дальнейший эпитаксиальный рост соединений со структурой цинковой обманки становится невозможным. Критическая толщина уменьшается с увеличением температуры роста. В связи с этим, чтобы получить жертвенный слой MgS требуемой толщины ( $\sim 10$  нм), необходимо понизить температуру эпитаксии до  $250^\circ\text{C}$ . Эта температура не является оптимальной для роста ZnSe. Поэтому, чтобы сохранить приемлемый уровень дефектов в ZnSe, необходимо значительно снизить скорость роста.

<sup>¶</sup> E-mail: alyshs@fo.gpi.ru



**Рис. 1.** Схематичное изображение наноструктур для формирования 3D объектов на основе широкозонных соединений  $A^{II}B^{VI}$ , содержащих жертвенный слой MgS и напряженный бислой: *a* — ZnSSe/ZnSe; *b* — ZnSe/ZnCdSe; *c* — схематичное изображение процесса формирования 3D структур.

Другой трудностью при росте жертвенного слоя MgS является отсутствие твердотельных эффузионных источников серы. В качестве источников элементарной серы можно использовать вентильные источники с зоной высокотемпературного разложения (крекинга), однако применение данных источников ограничивается их высокой стоимостью. В связи с этим для роста MgS в качестве источника S был использован твердотельный эффузионный источник ZnS. В работе [16] авторы показали, что возможен такой подбор ростовых параметров, что в процессе эпитаксии из источников Mg и ZnS магний полностью вытесняет цинк за счет более высокой энергии связи Mg–S по сравнению с энергией связи Zn–S.

## 2. Методика эксперимента

Методом МПЭ выращивались структуры, состоящие из буферного слоя ZnSe (20 нм), жертвенного слоя MgS (10 нм) и слоев ZnSSe (10 нм)/ZnSe (10 нм), образующих напряженный бислой (рис. 1, *a*). Рост проводился на отечественной установке МПЭ ЦНА-18 с использованием твердотельных источников Zn, Se, Mg и ZnS на подложках из полужолирующего GaAs, разориентированных на  $10^\circ$  от плоскости (001) к (111) Ga. Температура подложки составляла  $250^\circ\text{C}$ . Процесс контро-

лировался *in situ* при помощи дифракции отраженных быстрых электронов (RHEED). Рост слоев MgS осуществлялся в условиях стабилизации поверхности элементами II группы (реконструкция поверхности  $(2 \times 2)$ ), в то время как рост других слоев проходил в условиях избытка атомов VI группы (реконструкция поверхности  $(2 \times 1)$ ). Скорость роста составляла: для MgS —  $0.02 \text{ мкм/ч}$ , для ZnSSe и ZnSe —  $0.2 \text{ мкм/ч}$ .

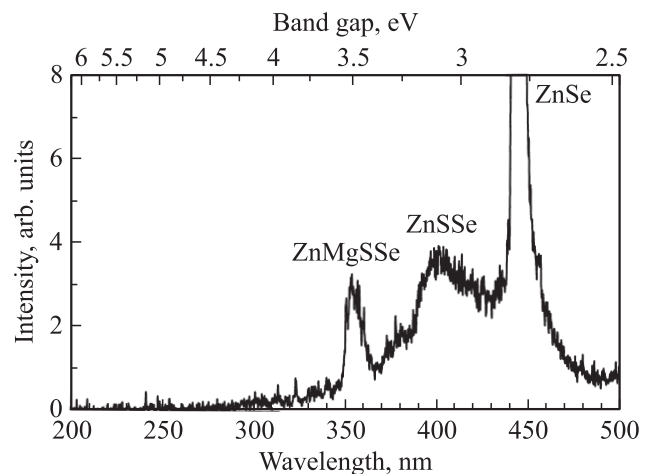
Исходные структуры были исследованы при помощи оптической микроскопии и низкотемпературной катодоллюминесценции (КЛ). Спектры КЛ были получены при  $T \leq 14 \text{ K}$ , энергии электронов  $E_e = 10 \text{ кэВ}$ , тока  $I_e = 1 \text{ мкА}$  и диаметре электронного пучка  $d_e = 1 \text{ мм}$ .

Выращенные структуры были использованы для формирования 3D нанобъектов. Для этого на их поверхность были нанесены царапины в различных направлениях, а жертвенный слой был вытравлен раствором соляной кислоты. Процесс контролировался с помощью оптического микроскопа. Сформированные нанобъекты исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

## 3. Результаты

### 3.1. Катодоллюминесценция структур, полученных молекулярно-пучковой эпитаксией

Спектр низкотемпературной катодоллюминесценции представлен на рис. 2. Спектр состоит из нескольких отчетливо различимых линий. Предполагалось, что самый коротковолновый пик будет связан с излучением MgS. Однако длина волны в районе 355 нм не соответствует ширине запрещенной зоны MgS (4.5 эВ). Вероятно, что эта линия в спектре связана с четверным раствором  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  с относительно высоким содержанием Mg и S ( $x, y > 40\%$ ). Образование четверного соединения может быть обусловлено не полным



**Рис. 2.** Спектр низкотемпературной катодоллюминесценции структуры, схематично представленной на рис. 1, *a*.

вытеснением Zn атомами Mg ввиду присутствия на ростовой поверхности атомов Se из-за недостаточного перекрытия молекулярного потока (один из основных недостатков эффузионных источников). Важно отметить, что, несмотря на наличие остаточных Zn и Se в слое MgS, была обеспечена достаточная селективность травления жертвенного слоя для формирования 3D наноструктур.

Широкий пик на длине волны 400 нм может соответствовать твердому раствору ZnSSe с шириной запрещенной зоны примерно 3.1 эВ.

Самая длинноволновая и интенсивная линия в районе 445 нм соответствует люминесценции слоев ZnSe. Большая интенсивность линии обусловлена тем, что слой ZnSe, находящийся между ZnSSe и  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ , представляет собой квантовую яму, аккумулирующую неравновесные носители заряда соседних барьерных слоев.

### 3.2. Исследование 3D наноструктур

На рис. 3 представлены изображения сформированных объектов, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа. 3D объекты представляют собой фрагменты пленки толщиной порядка 20 нм. В зависимости от направления сворачивания и длительности травления можно было получать структуры различной формы: микротрубки с одним или несколькими витками (рис. 3, *a*), а также объекты спирального вида (рис. 3, *b*). Характерный диаметр полученных структур составлял от 2 до 5 мкм.

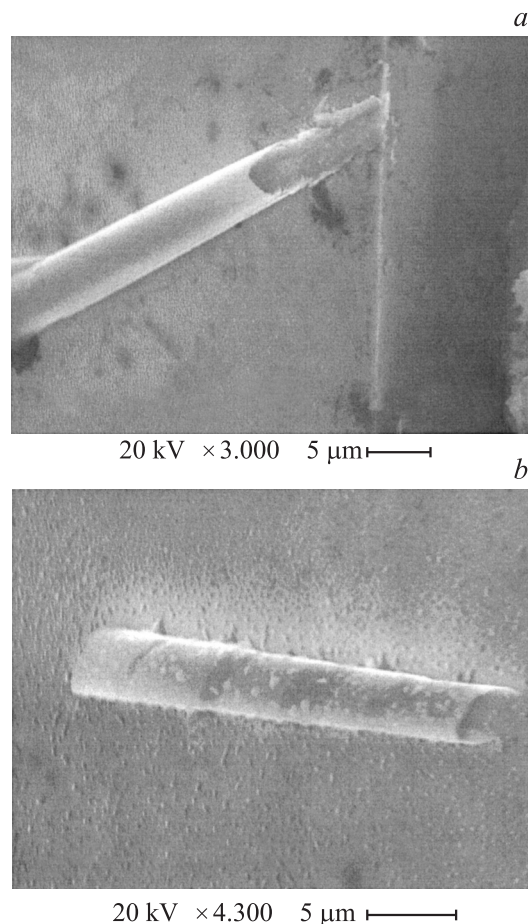
С помощью СЭМ был проведен анализ состава в ряде точек на поверхности полупроводника. Одни располагались на поверхности свернутых трубок, тогда как другие — на подложке в месте, где произошло отделение пленки. Анализ показал, что при переходе от трубки к подложке абсолютные значения концентрации Zn и Se уменьшаются в несколько раз, а относительное содержание S падает более чем на порядок величины. Это объясняется тем, что трубка состоит из слоя ZnSSe/ZnSe, свернутого в несколько оборотов, тогда как на подложке присутствует лишь один тонкий буферный слой ZnSe.

Диаметр микротрубок (рис. 1, *c*) определяется толщиной и рассогласованием параметров решетки слоев, формирующих напряженный бислой [17,18]:

$$D = \frac{a}{3\Delta a} \frac{(d_1 + d_2)^3}{d_1 d_2},$$

где  $d_1$  и  $d_2$  — толщины верхнего и нижнего слоев соответственно,  $\Delta a/a$  — рассогласование параметров решетки, которое в нашем случае определяется содержанием S в твердом растворе  $ZnS_ySe_{1-y}$ .

Из данных КЛ следует, что содержание серы составляет около 40%. Это соответствует рассогласованию параметров решетки бислоя  $\Delta a/a = 1.8\%$ . Прини-



**Рис. 3.** Изображения сформированных микротрубок с многослойной стенкой (*a*) и в виде спирали (*b*), полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа.

мая во внимание, что  $d_1 = d_2 = 10$  нм, можно оценить, что диаметр микротрубок приблизительно равен 3 мкм. Этот результат согласуется с исследованиями СЭМ (рис. 3).

### 4. Заключение

Предложены структуры, состоящие из жертвенного слоя на основе MgS и напряженного бислоя ZnSSe/ZnSe ( $ZnSe/ZnCdSe$ ), для формирования полупроводниковых 3D наноструктур на основе широкозонных S-содержащих соединений  $A^{II}B^{VI}$  с помощью технологии селективного вытравливания жертвенного слоя и самоскручивания напряженного бислоя. С помощью молекулярно-пучковой эпитаксии сформированы наноструктуры, состоящие из буферного слоя ZnSe (20 нм), жертвенного слоя  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$  (10 нм) и бислоя ZnSSe (10 нм)/ZnSe (10 нм). Путем селективного вытравливания жертвенного слоя раствором соляной кислоты были впервые получены 3D наноструктуры на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$ .

## Список литературы

- [1] V.Ya. Prinz, V.A. Seleznev, A.K. Gutakovsky et al. *Physica E*, **6**, 828 (2000).
- [2] V.Ya. Prinz, A.V. Chehovskiy, V.V. Preobrazenskii, B.R. Semiyagin, A.K. Gutakovsky. *Nanotechnology*, **13**, 231 (2002).
- [3] V.Ya. Prinz. *Microelectron. Eng.*, **69**, 466 (2003).
- [4] S.V. Golod, V.Y. Prinz, V.I. Mashanov, A.K. Gutakovsky. *Semicond. Sci. Technol.*, **16**, 181 (2001).
- [5] Y.V. Nastaushev, V.Y. Prinz, S.N. Svitashva. *Nanotechnology*, **16**, 908 (2005).
- [6] V. Luchnikov, M. Stamm. *Physica E*, **37**, 236 (2007).
- [7] V.M. Fomin, A.N. Shipliyuk, V.M. Aniskin, A.A. Maslov, V.V. Pař, V.Ya. Prinz, V.A. Seleznev. *Doklady Physics*, **51**, 132 (2006).
- [8] O.G. Schmidt, N. Schmarje, C. Deneke, C. Muller, N.Y. Jin-Phillipp. *Adv. Mater.*, **13**, 756 (2001).
- [9] O. Schumacher, S. Mendach, H. Welsch, A. Schramm, C. Heyn, W. Hansen. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 143 109 (2005).
- [10] V.Y. Prinz, S.V. Golod. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, **47**, 867 (2006).
- [11] S.V. Golod, V.Y. Prinz, P. Wagli, L. Zhang, O. Kirfel, E. Deckhardt, F. Glaus, C. David, D. Grutzmacher. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3391 (2004).
- [12] A.O. Zabezhaylov, S.V. Alishev, R.A. Mironov, S.A. Vasiliev, M.V. Grekov, E.M. Dianov. *Proc. 16th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology* (Vladivostok, Russia, 2008) p. 23.
- [13] S.V. Alyshev, A.O. Zabezhaylov, R.A. Mironov, V.I. Kozlovsky, E.M. Dianov. *Proc. 16th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology* (Vladivostok, Russia, 2008) p. 19.
- [14] A. Balocchi, A. Curran, T.C.M. Graham, C. Bradford, K.A. Prior, R.J. Warburton. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 763 (2005).
- [15] А.О. Забейайлов. Автореф. канд. дис. (М., ИЦВО РАН, 2008).
- [16] C. Bradford, C.B. O'Donnell, B. Urbaszek, A. Balocchi, C. Morhain, K.A. Prior, B.C. Cavenett. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3929 (2000).
- [17] G.G. Stoney. *Proc. Royal. Soc. A*, **82**, 172 (1999).
- [18] Y.C. Tsui, T.W. Clyne. *Thin. Sol. Films*, **306**, 23 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

## Fabrication of 3D ZnSe-based semiconductor nanostructures

S.V. Alyshev, A.O. Zabezhaylov, R.A. Mironov, V.I. Kozlovsky\*, E.M. Dianov

Fiber Optics Research Center,  
Russian Academy of Sciences,  
119333 Moscow, Russia

\* P.N. Lebedev Physical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** Nanostructures, consisted of an ZnMgSSe sacrificial layer and a ZnSSe/ZnSe strained bilayer, were grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates. When the sacrificial layer was selectively etched away, ZnSSe/ZnSe microtubes with multi layer nanowalls were formed.