

Формирование упорядоченных нитевидных нанокристаллов GaAs с помощью электронной литографии

© И.П. Сошников^{†*}, Дм.Е. Афанасьев^{*}, Г.Э. Цырлин^{†*}, В.А. Петров^{†*}, Е.М. Танклевская^{*}, Ю.Б. Самсоненко^{†*}, А.Д. Буравлев^{†*}, А.И. Хребтов^{*}, В.М. Устинов^{†*}

[†] Санкт-Петербургский академический университет — Научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук, 195220 Санкт-Петербург, Россия

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

[‡] Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, 190083 Санкт-Петербург, Россия

^{*} Санкт-Петербургский государственный университет (физический факультет), 198504 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 16 ноября 2010 г. Принята к печати 22 ноября 2010 г.)

Проведено экспериментальное исследование процессов формирования упорядоченных нитевидных нанокристаллов GaAs на подложках GaAs(111)В методами электронной литографии и каталитического роста в процессе молекулярно-пучковой эпитаксии. Определены основные параметры электронно-литографического процесса для формирования каталитических капелек Au с размерами от 10 до 150 нм. Установлено, что последующий рост при молекулярно-пучковой эпитаксии протекает преимущественно диффузионному механизму. Показано, что на участках с повторным экспонированием в электронном пучке после „взрывного“ (lift off) процесса может наблюдаться подавление роста нитевидных нанокристаллов.

Регулярные массивы нитевидных нанокристаллов (ННК) и квантовых точек (КТ) представляют особый интерес для различных приложений (оптоэлектроника, химические/биологические сенсоры, одноэлектронные устройства) [1–15], что обусловлено их уникальными свойствами. Особо отметим, что на основе ННК и КТ могут быть созданы такие перспективные структуры, как системы упорядоченных квантовых точек и/или фотонные кристаллы [1,7,11,12,16]. Кроме того, упорядоченные массивы наноструктур позволяют проводить исследования квантово-размерных объектов как по отдельности, так и в условиях их взаимодействия.

Задача формирования регулярных массивов ННК и КТ является нетривиальной и требует исследования особенностей процессов литографии и последующего роста ННК и КТ [1,17–20]. Попытки создания упорядоченных структур предпринимались ранее различными исследователями. В частности, в [4,7–10,13,14] выращивались квазиупорядоченные массивы КТ „традиционными“ методами, например, с помощью электронно-лучевой и/или интерференционной литографии, на сколах, на разориентированных поверхностях. Однако полученные в этих экспериментах структуры содержат большое число дислокаций и/или имеют существенное разупорядочение, что искажает их оптоэлектронные и электрофизические свойства. Прорыв в данном направлении стал возможен благодаря развитию нового подхода, который заключается в использовании технологии активированного роста нитевидных нанокристаллов и гетероструктур в них [1,16,21–32]. Отметим, что одним из основных преимуществ подхода, основанного на технологии роста

ННК, является отсутствие дислокаций в нанокристаллах при диаметре меньше критического [30], что в принципе обеспечивает совместимость предлагаемых технологий и структур с кремниевой электронной технологией.

В качестве подложек для исследований использовались стандартные (epigady) пластины GaAs(111)В марки АГНК, *n*-типа проводимости с легированием до уровня 10^{18} см^{-3} . Формирование каталитических нанокапелек Au осуществлялось методами электронно-лучевой литографии (ЭЛЛ). Для этого предварительно методом центрифугирования наносился электронный резист PMMA 950K с паспортной чувствительностью 30 мкКл/см^2 (Microchem). Толщина резиста составляла 50 нм. В отдельных случаях использовался двухслойный резист PMMA 950K/CPMMA с толщинами слоев 50 и 80 нм соответственно.

Экспонирование и морфологическое исследование поверхности с ННК проводилось на электронном микроскопе SUPRA 25 С. Zeiss, оснащенный системой электронно-лучевой литографии Elphy Quantum Raith. Экспонирование в электронном пучке проводилось при ускоряющих напряжениях 10, 15, 20 кВ и токах пучка $\sim 100 \text{ пА}$.

Измерение тока пучка проводилось с помощью цилиндра Фарадея, которым оснащен столик системы ЭЛЛ Elphy Quantum Raith.

Проявление электронно-литографического рисунка осуществлялось в растворе MIBK:IPA 1:3 с последующей остановкой процесса в IPA. Время проявления и остановки составляло 15 с.

Нанесение слоя Au толщиной $\sim 1 \text{ нм}$ проводилось методом электронно-лучевого испарения на установке ВУП-5. Отметим, что для улучшения адгезии Au к под-

[†] E-mail: ipsosh@beam.ioffe.ru

ложке перед напылением проводилась обработка ионами Ar^+ с энергией ~ 0.5 кэВ. Смыв резиста при „взрыве“ (lift off) проводился в ацетоне.

Рост ННК GaAs осуществлялся на установке молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) ЭП1203 в соответствии с методикой, разработанной ранее [16,23–26]. Контроль образования ННК *in situ* осуществлялся методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) [32,33].

Формирование каталитических наноклапел (центров роста ННК) осуществлялось с использованием литографических методов при экспонировании поля размером 100×100 мкм с затравками активатора Au с шагом 1, 2, 4 и 6 мкм. Пример литографического поля приведен на рис. 1.

Для выявления особенностей электронно-литографических процессов проводилось варьирование экспозиционной дозы D от 15 до 700 мкКл/см², при ускоряющих напряжениях 10, 15 и 20 кВ. На рис. 2, 3 приведены зависимости размеров точечных элементов литографического рисунка после проявки от шага и экспозиции. Можно видеть, что диаметр слабо зависит от шага в

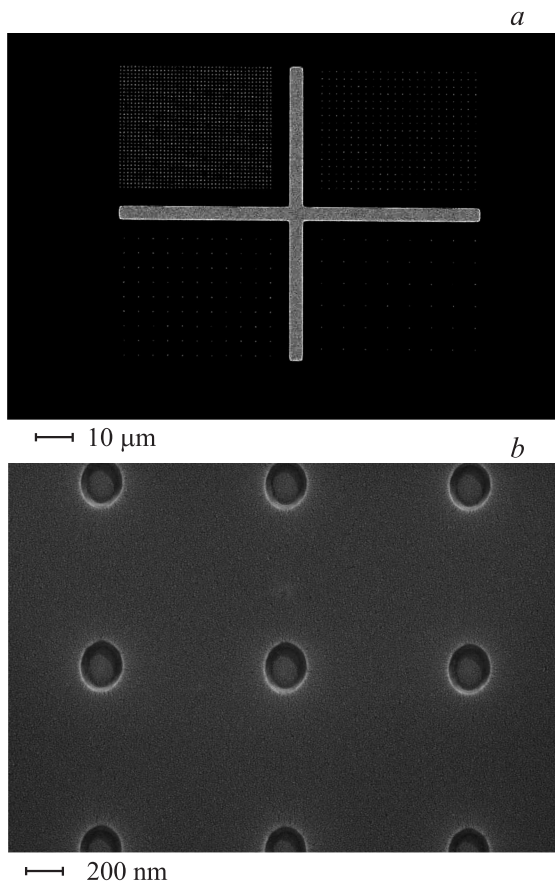


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение электронно-литографического рисунка в слое РММА на подложке GaAs(111)В, полученного после проявки в растворе МВК: IPA 1:3 при экспозиции под пучком с энергией 10 кэВ, током 91 пА и дозой 42 мкКл/см².

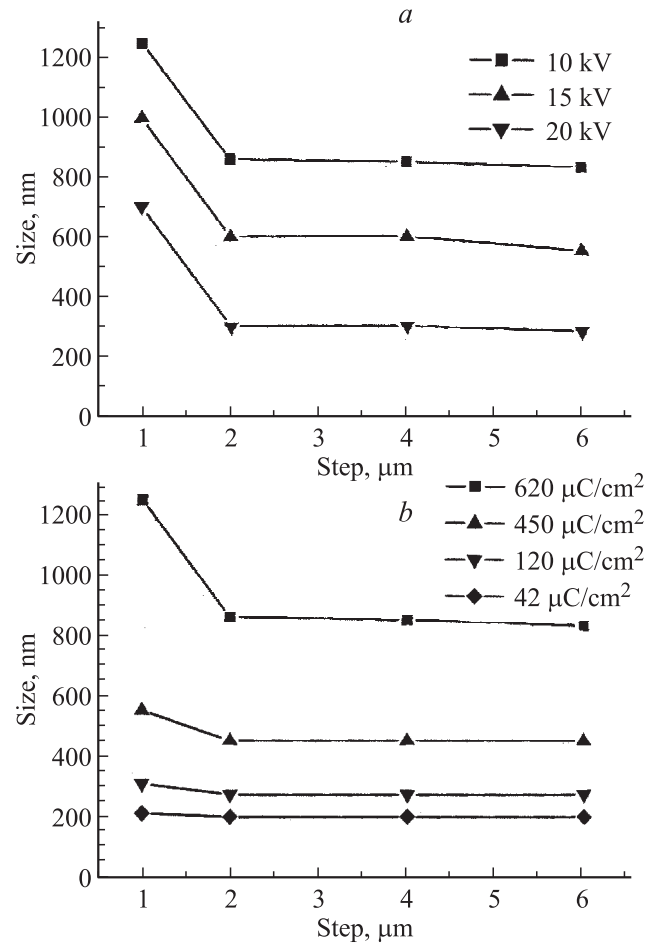


Рис. 2. Зависимость характерных размеров точечных элементов в однослойном резисте РММА 950 К толщиной 50 нм после проявки от расстояния между элементами: *a* — при фиксированной дозе $D = 620$ мкКл/см² и различных ускоряющих напряжениях, *b* — при фиксированном ускоряющем напряжении $U = 10$ кВ и различных дозах.

области $\gtrsim 2$ мкм. В то же время при шаге менее 2 мкм наблюдается характерное увеличение размеров примерно на 20–50%, обусловленное эффектами близости элементов [34,35]. Отметим, что снижение дозы ниже 30 мкКл/см² приводит к снижению влияния внутреннего эффекта близости [34,35]. Таким образом, для последующего анализа использовались данные, полученные при шаге 2 мкм и более.

Зависимость размеров точечных элементов в однослойном резисте от экспозиции (рис. 3) имеет монотонно возрастающий характер. При размерах точечных элементов выше 700 нм и при энергии электронов 10 кэВ наблюдается переход к режиму насыщения. При энергии электронов 15 и 20 кэВ размеры точечных элементов достигают 650 и 370 нм соответственно при дозе экспонирования $D = 620$ мкКл/см² и перехода в режим насыщения не наблюдается.

В случае двухслойного резиста (рис. 3, *b*) зависимость имеет монотонно возрастающий вид, наблюдается поро-

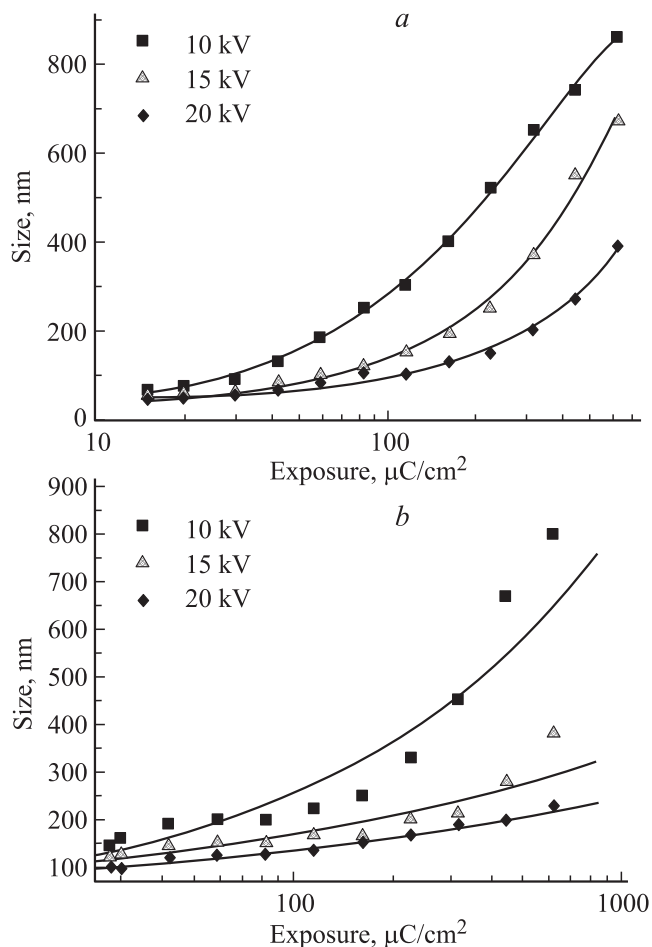


Рис. 3. Зависимость размеров точечных элементов при шаге 2 мкм и более от экспозиции для однослойного (а) и двухслойного (б) резистов при разных ускоряющих напряжениях.

говая особенность в области низких экспозиционных доз ($D \approx 15 \text{ мкКл}/\text{см}^2$) и небольшое переменное отклонение от линейной зависимости, по-видимому, обусловленное рассеянием электронов.

Отметим, что при увеличении энергии и/или уменьшении экспозиции как для однослойного, так и для двухслойного резистов наблюдается снижение влияния эффектов близости.

При малых экспозиционных дозах ($D < 15 \text{ мкКл}/\text{см}^2$) в области облучения электронным пучком может наблюдаться образование лунок, что является неполным проявлением вследствие недоэкспонирования.

При больших экспозиционных дозах ($D > 60 \text{ мкКл}/\text{см}^2$) после проявки в центре точечных элементов наблюдается участок с несмываемым в проявителе РММА, что может объясняться как „прижигание“ электронным пучком, т.е. изменение структуры полимера вследствие воздействия электронного пучка, не позволяющее растворить РММА. Отметим, что в последующих экспериментах по росту ННК наблюдается образование лунок на местах с „прижженным“ резистом (рис. 4).

Такой характер ростовых процессов может объясняться ухудшением адгезии образцов в результате деструктуризации остатков резиста при нагреве [34–36]. Следует отметить, что экспонирование широких областей путем дискретного сканирования с малым временем „стояния электронного пучка в точке“ (крест и/или специальные широкие окна в виде прямоугольников с дозой $D \approx 300\text{--}2000 \text{ мкКл}/\text{см}^2$) не приводит к прижиганию резиста.

Дальнейшим шагом было исследование формирования затравочных нанокластеров Au. Размер окон для затра-

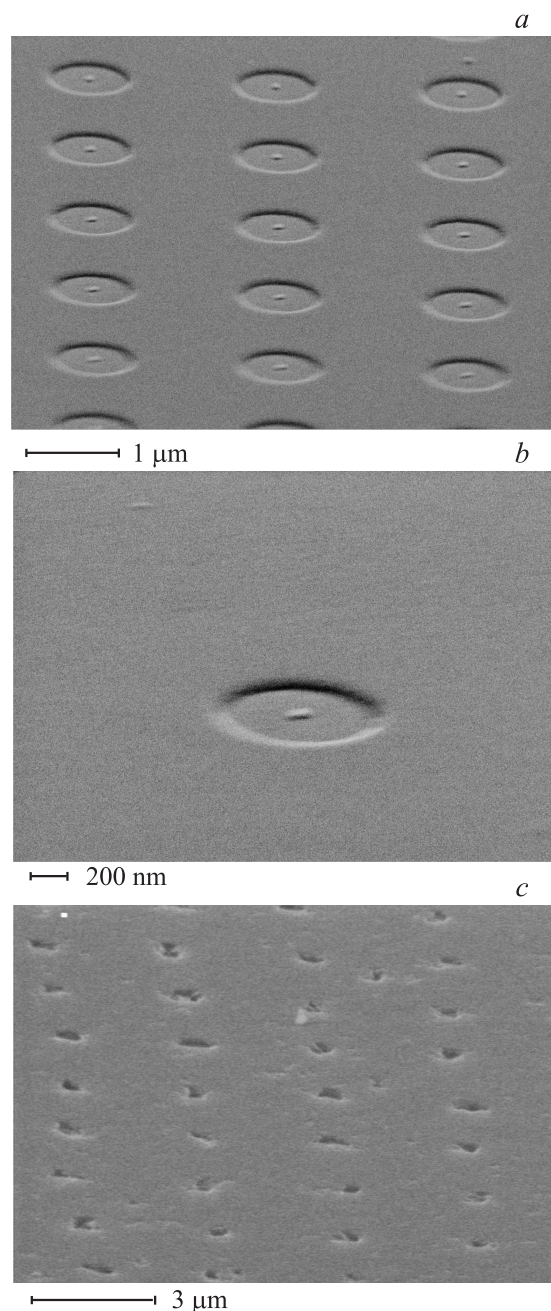


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение участков поверхности с прижженным резистом (а, б) и „отрицательными“ ННК GaAs (с) на подложке GaAs(111)В.

вочных площадок активатора составлял от 50 до 350 нм и варьировался за счет изменения экспозиции и энергии электронного пучка. Толщина слоя Au изменялась в диапазоне от 1 до 5 нм. Для выявления оптимальных условий формирования каталитических нанокластеров была проведена серия экспериментов при различных температурах ($T = 540, 560, 590^\circ\text{C}$) и временах отжига ($\tau = 30$ и 60 с). При толщинах слоя Au $\sim (1-2)$ нм, $T/\tau = 540/60$ и $560/30^\circ\text{C}/\text{с}$ результаты являлись близ-

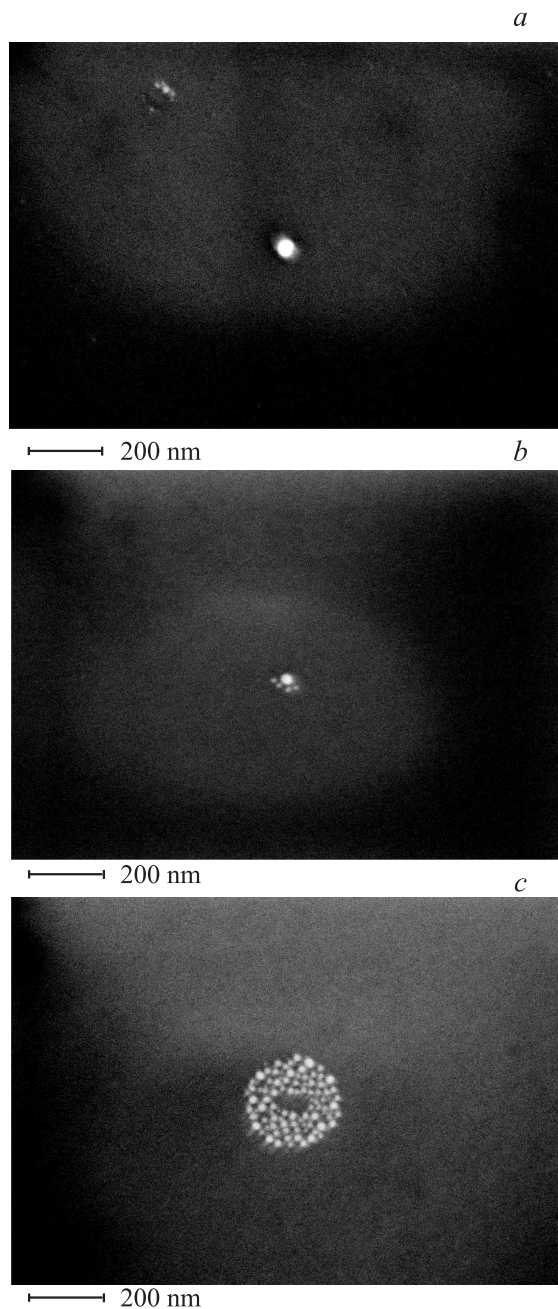


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения в планарной геометрии нанокластеров Au на поверхности GaAs(111)B после вакуумного отжига (остаточное давление $\sim 10^{-6}$ Торр) в течение 30 с при температуре 590°C и исходных размерах литографических окон 50 (a), 80 (b), 300 нм (c).

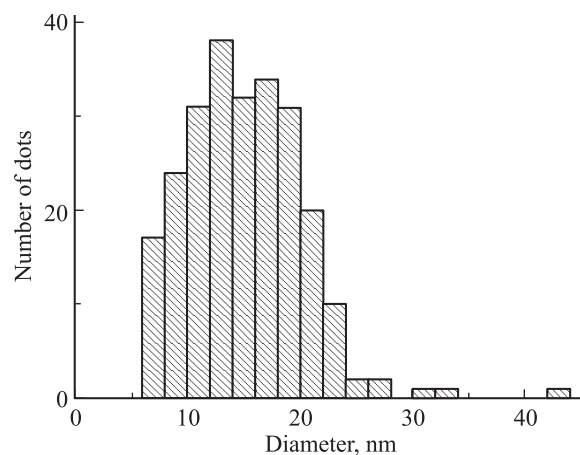


Рис. 6. Распределение наночастиц Au по размерам в кластерах литографических окон с диаметром > 100 нм на поверхности GaAs(111)B после вакуумного отжига при 570°C в течение 30 с.

кими и наблюдалось формирование наноклапель преимущественно одиночных, двойных и/или с небольшими сателлитами при исходных размерах литографических окон от 50 до 100 нм. Размеры основных наноклапель зависят от размеров исходных островков Au и составляют $\sim (20-40)$ нм (рис. 5, a). Размеры сателлитных наноклапель составляют, как правило, < 10 нм. Отметим, что при увеличении размеров исходных островков Au и/или увеличении их толщины наблюдается повышение вероятности образования двойных или тройных нанокластеров (рис. 5, b). В то же время при исходных размерах островков Au 150 нм и более наблюдается образование множественных наноклапель (рис. 5, c). Пример распределения по размерам наноклапель в больших островках приведен на рис. 6. Характерные размеры наноклапель составляют 15 нм при дисперсии ~ 7 нм. Аналогичные результаты были получены в [22,23,37-39] для случая широкой поверхности. При увеличении температуры и/или времени отжига наблюдается миграция затравочных островков по поверхности и рост их размеров за счет подрастворения Ga. Кроме того, отмечается „исчезновение“ некоторых островков и/или изменение их положения, что, по-видимому, связано с обогащением поверхности Ga при отжиге окисного слоя и с последующей миграцией таких островков по поверхности жидкого металла при нагреве. Последующий рост ННК в такой системе приводит к изменению положения ННК в массиве (рис. 7). Сопоставление данных для образцов с различной выдержкой в атмосферных условиях перед ростовым экспериментом указывает на корреляцию процессов миграции и времени выдержки, что подтверждает предположение об обогащении поверхности галлием.

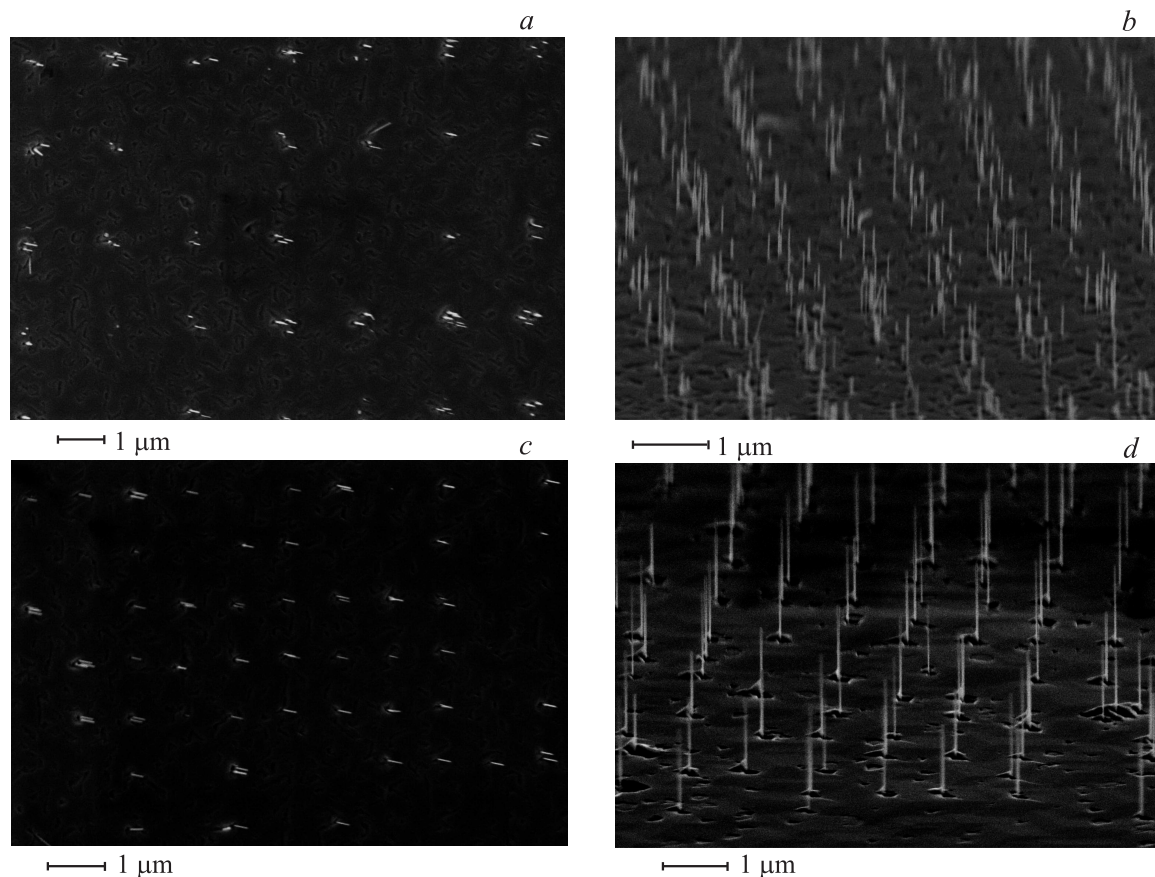


Рис. 7. Планарные (*a, c*) и изометрические (*b, d*) электронно-микроскопические изображения ННК GaAs, полученных на поверхности GaAs(111)В со сформированными электронной литографией каталитическими центрами роста в окнах диаметром 150 (*a, b*), 50 (*c, d*) нм.

В экспериментах по росту ННК GaAs использовались образцы с островками Au, сформированными в режимах с ускоряющим напряжением 10, 15, 20 кВ и при дозах от 20 до 200 мкКл/см². Пример упорядоченных массивов ННК GaAs, выращенных на поверхности GaAs(111)В с предварительно созданными каталитическими центрами роста AuGa, приведен на рис. 7. На обзорном изображении поверхности (рис. 7) можно видеть, что ННК сформировались только в областях с литографическими окнами. В остальных областях наблюдаются отдельные ННК, которые могут образоваться в результате либо „проколов“ резиста, либо спонтанной локальной автокаталитической активации поверхности [27]. Отметим, что плотность „дефектных“ ННК может варьироваться от 10 до 10⁷ см⁻² и зависит от особенностей литографического и ростового процессов. При характерных размерах литографических островков Au ≥ 150 нм наблюдается формирование нескольких ННК в одной ячейке. В то же время при размерах литографических островков Au 50–70 нм наблюдаются преимущественно одиночные ННК (рис. 7).

В областях с повторным облучением электронным пучком после нанесения слоя Au и процесса „взрыва“

наблюдается подавление роста ННК (рис. 8). Указанный эффект, по-видимому, связан с образованием окисно-дефектного и/или углеродсодержащего слоя под электронным пучком, что приводит к снижению адгезии и диффузии атомов по поверхности.

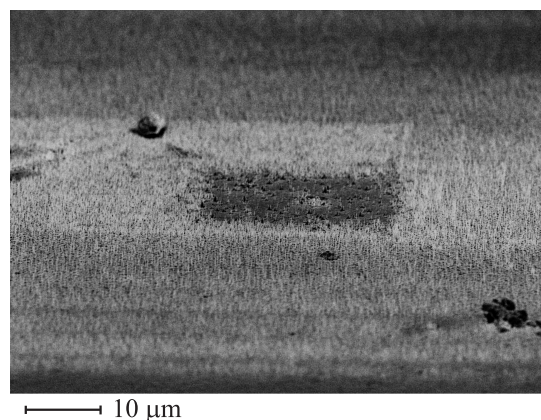


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение участка образца с повторным экспонированием после нанесения слоя Au.

Таким образом, в работе получены следующие результаты.

1) Определены основные параметры и ограничения литографического процесса для получения каталитических центров роста ННК GaAs с характерными размерами от 15 до 150 нм, показана возможность получения с помощью электронной литографии упорядоченных массивов ННК GaAs при росте в процессе МПЭ на подложках GaAs(111)В.

2) Показано, что при превышении оптимальных размеров литографических окон и/или толщины Au может наблюдаться образование множественных и/или дендритных ННК.

3) Установлено, что при экспозиционных дозах свыше 100 мкКл/см² наблюдается деструктуризация электронного резиста, что может приводить к образованию „отрицательных“ ННК.

4) Показано, что на участках с повторным экспонированием в электронном пучке после „взрывного“ (lift off) процесса может наблюдаться подавление роста нитевидных нанокристаллов.

Авторы признательны В.Г. Дубровскому и Н.В. Сибиреву за оказанные помощь и поддержку в работе.

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] A.I. Persson, L.E. Froberg, L. Samuelson, H. Linke. *Nanotechnology*, **20**, 225 304 (2009).
- [2] В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов. *ФТП*, **43**, 1585 (2009).
- [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) 112 (2009).
- [4] X. Mei, D. Kim, H.E. Ruda, Q.X. Guo. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2), 361 (2002).
- [5] J. Noborisaka, J. Motohisa, S. Hara, T. Fukui. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 093 109 (2005).
- [6] C.M. Sotomayor Torres, F.D. Wang, N.N. Ledentsov, Y.-S. Tang. *Proc. SPIE*, **2141**, 2 (1994).
- [7] *Optical properties of Low Dimensional Semiconductors*, ed. by G. Abstreiter, A. Aydinli, J.-P. Leburton [NATO ASI Series. E: Applied Sciences (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1997) v. 344].
- [8] M.-F. Ng, L. Zhou, S.-W. Yang, L.Y. Sim, V.B.C. Tan, P. Wu. *Phys. Rev. B*, **76**, 155 435 (2007).
- [9] J.N. Randall, M.A. Reed, T.M. Moore, R.J. Matyi, J.W. Lee. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6** (1), 302 (1998).
- [10] H.E. Ruda, J.C. Polanyi, J.S.Y. Yang, Z. Wu, U. Philipose, T. Xu, S. Yang, K.L. Kavanagh, J.Q. Liu, L. Yang, Y. Wang, K. Robbie, J. Yang, K. Kaminska, D.G. Cooke, F.A. Hegmann, A.J. Budz, H.K. Haugen. *Nanoscale Res. Lett.*, **1**, 99 (2006).
- [11] A.I. Persson, L.E. Froberg, L. Samuelson, H. Linke. *Nanotechnology*, **20**, 225304 (2009).
- [12] I.A. Dmitriev, R.A. Suris. *Phys. Status Solidi A*, **202** (6), 987 (2005).
- [13] N.N. Ledentsov, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, I.P. Soshnikov, V.A. Shchukin, V.M. Ustinov, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, V.A. Volodin, M.D. Efremov, V.V. Preobrazhenskii, B.P. Semyagin, D. Bimberg, Z.I. Alferov. *J. Electron. Mater.*, **30** (5), 463 (2001).
- [14] D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, G.A. Ljubas, V.V. Bolotov, V.A. Volodin, M.D. Efremov, V.V. Preobrazhenskii, B.R. Semyagin, I.P. Soshnikov. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1080 (2002).
- [15] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg, I.P. Soshnikov, B.V. Volovik, V.M. Ustinov, D. Litvinov, D. Gerthsen. *Physica Status Solidi B*, **224** (2) 503 (2001).
- [16] 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).
- [17] B. Charlot, W. Sun, K. Yamashita, H. Fujita, H. Toshiyoshi. *J. Micromech. Microeng.*, **18**, 045 005 (2008).
- [18] Y. Gebremichael, A. Sanchez, X. Borrise, M. Schmidt, A.R. Goci, M.I. Alonso, R. Rurali, J. Sune, X. Cartoixa, F. Perez-Murano. *Microelectron. Engin.*, **87**, 1479 (2010).
- [19] B.S. Simpkins, P.E. Pehrsson, M.L. Taheri, R.M. Stroud. *J. Appl. Phys.*, **101**, 094 305 (2007).
- [20] H.-Q. Zhao, S. Kasai, Y. Shiratori, T. Hashizume. *Nanotechnology*, **20**, 245 203 (2009).
- [21] J.B. Cui. *Science in China. Series E — Technological Sciences*, **52** (2), 313 (2009).
- [22] Е.И. Гиваргизов. *Кристаллография*, **54** (4), 665 (2009).
- [23] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, А.А. Тонких, В.Н. Неведомский, Ю.Б. Самсоненко, В.М. Устинов. *ФТТ*, **49** (8), 1373 (2007).
- [24] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов. *ФТП*, **39** (5), 587 (2005).
- [25] И.П. Сошников, *Письма ЖТФ*, **31** (15), 29 (2005).
- [26] M. Tcheryncheva, G.E. Cirlin, G. Patriarche, L. Travers, V. Zwiller, U. Perinetti, J.-C. Harmand. *Nano Lett.*, **7** (6), 1500 (2007).
- [27] M.T. Bjork, B.J. Ohlsson, T. Sass, A.I. Persson, C. Thelander, M.H. Magnusson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1058 (2001).
- [28] W. Seifert, M. Borgstrom, K. Deppert, K.A. Dick, J. Johansson, M.W. Larsson, T. Martensson, N. Skold, C.P.T. Svensson, B.A. Wacaser, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. *J. Cryst. Growth*, **272**, 211 (2004).
- [29] T. Bryllert, L.E. Wernersson, T. Lowgren, L. Samuelson. *Nanotechnology*, **17**, S227 (2006).
- [30] F. Glas. *Phys. Rev. B*, **74**, 121 302 (2006).
- [31] A.L. Roest, M.A. Verheijen, O. Wunnicke, S. Serafin, H. Wondergem, E.P.A.M. Bakkers. *Nanotechnology*, **17**, S271 (2006).
- [32] I. Park, Z. Li, A.P. Pisano, R.S. Williams. *Nanotechnology*, **21**, 015 501 (2010).
- [33] 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** (12), 2121 (2005).
- [34] *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication*, ed. by P. Rai-Choudhury (SPIE Optical Engineering Press, Washington, 1997) v. 1.
- [35] У. Моро. *Микролитография* (М., Мир, 1990).
- [36] A.A. Tseng, C. Kuan, C.D. Chen, K.J. Ma. *IEEE Trans. on Electronics Packaging Manufacturing*, **26** (2), 141 (2003).

- [37] Я.Е. Гегузин, Ю.С. Кагановский. УФН, **125** (3), 489 (1978).
- [38] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. *Дисперсные системы на поверхности твердых тел. Механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход)* (СПб., Наука, 1996).
- [39] 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** (3), 035 302 (2010).

Редактор Л.В. Шаронова

Fabrication of ordered GaAs nanowhiskers using e -beam lithography

I.P. Soshnikov^{+*}, D.E. Afanas'ev[•], G.E. Cirlin^{+*‡},
V.A. Petrov^{+*}, E.M. Tanklevskaya^{*},
Yu.B. Samsonenko^{+*‡}, A.D. Bouralev^{+*},
A.I. Khrebtov^{*}, V.M. Ustinov^{+*}

⁺ St. Petersburg Academic University —
Nanotechnology Research and Education Centre,
Russian Academy of Sciences,
195220 St. Petersburg, Russia

^{*} Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

[‡] Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
190083 St. Petersburg, Russia

[•] St. Petersburg State University (Physics Department),
198504 St. Petersburg, Russia

Abstract In the work we study the processes of growth of GaAs nanowhisker arrays on GaAs(111)B substrates using e -beam lithography and a catalytic growth by molecular beam epitaxy. We have determined the primary parameters of e -beam lithography process that is required to fabricate Au catalytic seeds with a size from 10 to 150 nm. It is shown that the nanowhiskers dominantly growth through diffusion mechanism. It is found that the nanowhiskers growth is suppressed on the areas with repeated e -beam exposure after the lift-off process.