

# Формирование одиночных GaAs нитевидных нанокристаллов на вольфрамовом острие и исследование их электрических характеристик

© А.О. Голубок<sup>\*‡</sup>, Ю.Б. Самсоненко<sup>\*†•</sup>, И.С. Мухин<sup>†‡¶</sup>, А.Д. Буравлев<sup>†•</sup>, Г.Э. Цырлин<sup>\*†•</sup>

\* Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,  
190103 Санкт-Петербург, Россия

† Санкт-Петербургский академический университет — Научно-образовательный центр нанотехнологий  
Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

‡ Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 12 января 2011 г. Принята к печати 14 января 2011 г.)

Предложен метод формирования одиночных полупроводниковых GaAs-нановискеров и их ансамблей на вершине химически заточенного вольфрамового острия в установке молекулярно-пучковой эпитаксии. Для выделения одиночного нановискера использовалась техника сфокусированного ионного пучка. Электронные свойства одиночных нановискеров исследовались с помощью упругой туннельной спектроскопии в условиях сверхвысокого вакуума. Измеренные вольт-амперные характеристики позволили оценить ширину запрещенной зоны GaAs-вискеров и степень легирования структуры.

## 1. Введение

Создание, исследование и применение разнообразных твердотельных наносистем на основе  $2D$ ,  $1D$  и  $0D$  структурных элементов с квантово-размерными свойствами — одно из основных направлений современной наноразмерной науки и технологии. В настоящее время уже получены значительные результаты при создании полупроводниковых лазеров на основе ансамблей квантовых точек или квантовых проволок [1–4]. Вместе с тем в связи с широким спектром будущих приложений (КМОП-схемы, сенсоры, аноды высокопроизводительных батарей, многоострийные катоды, MEMS и т.п.) сохраняется большой интерес к созданию и применению металлических и полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК), или нановискеров, с высоким отношением длины к диаметру. В частности, полупроводниковые GaAs ННК, легированные примесями, демонстрируют новые электронные и оптические свойства и являются потенциальными строительными блоками для различных приборов, функционирующих на основе эффектов размерного квантования. Основным методом создания ННК является молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ), позволяющая получать наноструктуры высокого кристаллического совершенства с однородными свойствами [5]. Исследованию структурных и механических свойств ННК посвящено достаточно большое количество работ, например, [6,7]. Менее изученными остаются механизмы легирования и электронные свойства ННК.

Известны различные экспериментальные подходы к исследованию электронных свойств ННК. В работе [8]

одиночные ННК механически выделялись из большого ансамбля ННК, выращенных на подложке. Одиночные ННК располагались между контактными площадками, при этом их прецизионное перемещение осуществлялось с помощью электрических полей. Для измерения вольт-амперных характеристик  $I(V)$  (ВАХ) на поверхности ННК создавались электрические контакты с помощью осаждения золота из газовой фазы под действием сфокусированного электронного пучка. Понятно, что такая достаточно сложная экспериментальная методика предполагает нарушение контакта ННК с ростовой подложкой. В работе [9] измерение ВАХ проводилось после нанесения металлического электрода на ансамбль ННК, расположенных на ростовой подложке. Очевидно, что в этом случае измеряются характеристики, усредненные по большому ансамблю, и теряются тонкие особенности, связанные с отдельными ННК. В работе [10] с помощью зонда сканирующего силового микроскопа (ССМ) создавался электрический контакт с одиночными GaAs ННК. Как показано в [10], из-за малой боковой жесткости ННК легко изгибаются в результате силового взаимодействия с зондом ССМ. С целью исключения разрушения или деформации ННК производилась их пространственная фиксация. Для этого межвискерное пространство над подложкой заполнялось эластичной или твердой матрицей (микрокапля расплавленного воска, слой фоторезиста, или GaAs) таким образом, чтобы над поверхностью матрицы выступали только покрытые золотыми каплями верхушки ННК. При сканировании такой системы в полуконтактном режиме золотые наконечники некоторых ННК откалывались. Прижимая к месту скола проводящий зонд, измеряли ВАХ одиночного ННК. В данной методике существует

¶ E-mail: imukhin@yandex.ru

проблема, связанная с прокалыванием оксидной пленки на поверхности скола ННК. При интерпретации ВАХ необходимо также учитывать влияние барьера Шоттки, возникающего при контакте металлического зонда ССМ с поверхностью полупроводникового ННК. Кроме того, могут возникнуть проблемы, обусловленные наличием в условиях реального эксперимента латерального температурного дрейфа зонда относительно образца. Для преодоления указанных выше сложностей и ограничений в нашей работе электронные свойства одиночных ННК исследовались с помощью метода локальной туннельной спектроскопии [11] в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ).

## 2. Методика эксперимента

Заготовки из W-проволоки длиной  $\sim 10$  мм, диаметром 150 мкм затачивались электрохимическим способом. Угол заточки составлял  $\sim 20^\circ$ , радиус закругления 0.1–0.3 мкм. С помощью точечной сварки заготовки приваривались вертикально к танталовой фольге толщиной 0.2 мм острием вверх. Фольга с W-остриями также с помощью точечной сварки крепилась к стандартному держателю, который захватывался механическим манипулятором установки МПЭ ЭП 1203.

Держатель с иглами переносился в ростовую камеру установки МПЭ и предварительно отжигался в СВВ при температуре  $610^\circ\text{C}$ , температура Ta-фольги и W-игл при этом составляла примерно  $585^\circ\text{C}$  вследствие ограниченной теплопередачи крепления. Полупроводниковые GaAs ННК выращивались непосредственно на вершине W-острий по методике, аналогичной выращиванию ННК на поверхности полупроводниковых пластин [12]. На поверхность роста наносился слой золота эквивалентной толщиной 1 нм. После выдержки в течение 2 мин при той же температуре держателя открывались заслонки мышьяка и галлия и производилось формирование ННК и на поверхности W-острий. Время роста GaAs ННК составляло 15 мин при скорости осаждения 1 монослой в секунду. С целью легирования на поверхность острий дополнительно осаждались атомы Si.

После завершения процесса роста W-острия вынимались из ростовой камеры МПЭ и исследовались в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Для экспериментов отбирались такие образцы, на вершине которых имелись выступающие над общим массивом отдельно стоящие ННК. В случае необходимости „нежелательные“ ННК удалялись с помощью технологии фокусированного ионного пучка. Для этих целей использовалась установка CrossBeam (производства Carl Zeiss), в которой совмещены электронный и ионный пучки. Обычно на вершине W-иглы располагается несколько ННК, поэтому „лишние“ ННК достаточно быстро испарялись с помощью фокусированного пучка ионов Ga при энергии 30 кэВ. В результате обработки на вершине W-острия локализовывался одиночный ННК.

После предварительного исследования в СЭМ и необходимой наномодификации острие с локализованным на его вершине ННК устанавливалось на место зонда в СВВ СТМ (Omicron VT 650), при этом на место образца устанавливался скел высокоориентированного пиролитического графита, покрытый золотой пленкой. Золотое покрытие наносилось методом магнетронного напыления. Перед началом измерений для очистки поверхности берегов туннельного контакта проводился отжиг золотой пленки на поверхности графита и W-острия с GaAs ННК в условиях СВВ при температуре  $180^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

Для проверки адекватности предложенного метода исследования электронных свойств образцов были проведены контрольные измерения ВАХ для туннельного контакта между чистым вольфрамовым зондом и плоской поверхностью золота. Как и следовало ожидать, наблюдалась линейная зависимость туннельного тока от приложенного напряжения в диапазоне  $-0.5-0.5$  В.

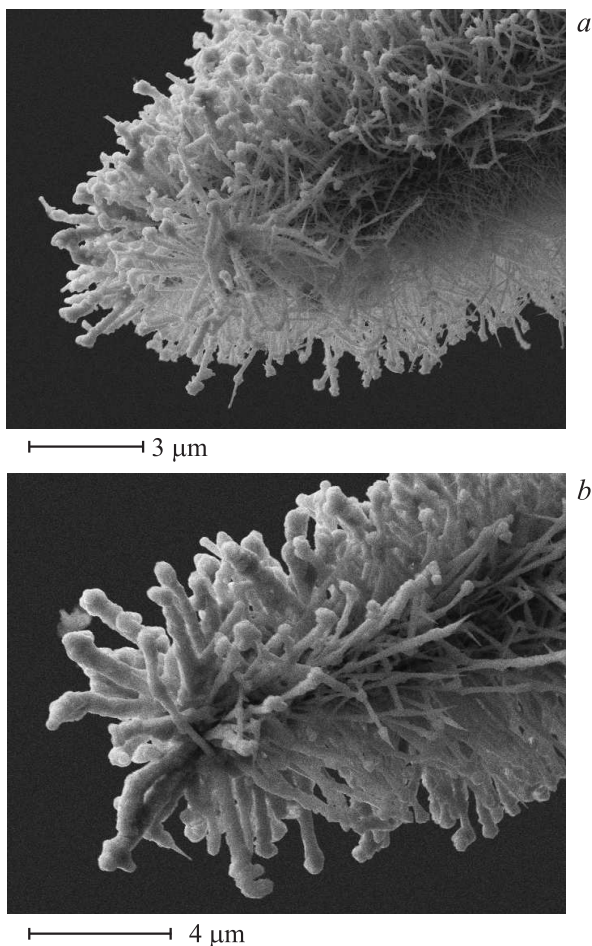
Перед началом измерения ВАХ проводилась визуализация поверхности золотой пленки в режиме постоянного туннельного тока ( $I = 20$  пА,  $V = 1$  В), при этом зондом СТМ являлся GaAs ННК, локализованный на вершине W-острия. На полученном изображении поверхности золотой пленки выбирался гладкий участок, зонд выводился в произвольную точку над участком с гладкой поверхностью и проводилось измерение ВАХ при разорванной петле обратной связи следящей системы СТМ. В наших экспериментах положительный знак напряжения на ВАХ соответствовал туннелированию электронов из занятых состояний, лежащих ниже энергии Ферми в ННК на свободные состояния выше энергии Ферми в золотой пленке. Отрицательный знак напряжения соответствовал обратной ситуации. Шаг развертки напряжения смещения туннельного контакта составлял  $\sim 20$  мВ и соответствовал температурному размытию уровня Ферми при комнатной температуре. Измеренные таким образом ВАХ сглаживались и перестраивались в координатах  $dI/dV(V)$ .

Известно, что туннельный ток представляет собой свертку плотностей электронных состояний (ПЭС) берегов туннельного контакта в энергетическом интервале  $eV$  [13] (где  $e$  — заряд электрона,  $V$  — напряжение на туннельном контакте). Поэтому, измеряя производную туннельного тока по напряжению, можно получить информацию об особенностях в ПЭС одного берега, если ПЭС в другом береге контакта изменяется плавно и не имеет резких особенностей. В зависимости от направления туннелирования (знака напряжения на туннельном контакте) получают информацию о ПЭС выше (свободные состояния) или ниже (занятые состояния) уровня Ферми. Поскольку в нашем случае один берег туннельного контакта представляет собой золотую пленку, имеющую плавную зависимость ПЭС от энергии, можно считать, что особенности на зависимости  $dI/dV(V)/I/V$  при положительных и отрицательных напряжениях смещения отражают особенно-

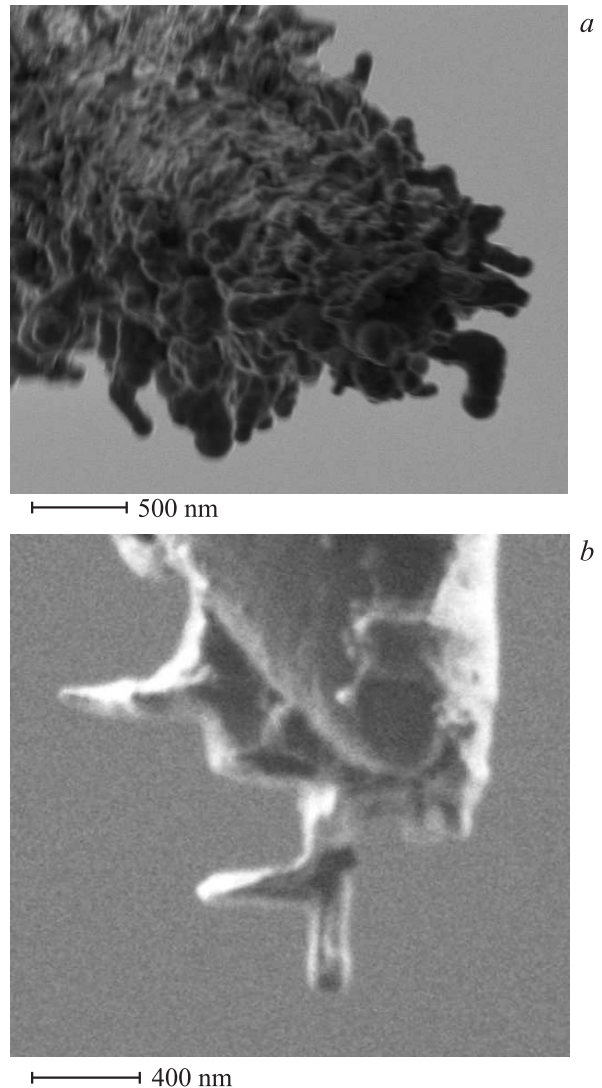
сти в ПЭС GaAs ННК ниже и выше энергии Ферми соответственно. Вообще говоря, методом туннельной спектроскопии зондируются электронные состояния, локализованные в глубине берегов туннельного контакта на расстояниях, сравнимых с длиной свободного пробега электронов. В нашем случае на вершине GaAs ННК имеется обусловленная механизмом роста капля Au высотой  $\sim 4$  нм. Так как длина свободного пробега электронов в Au при  $T = 300$  К составляет около 6 нм [14], а на интерфейсе Au–GaAs не образуется заметного барьера Шоттки, можно считать, что на зависимости  $dI/dV(V)$  отражаются особенности в ПЭС GaAs ННК.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены СЭМ изображения ансамбля GaAs ННК, выращенных по описанной выше методике на поверхности W-острий. Отметим, что полученный результат имеет самостоятельный интерес, поскольку в настоящее время хорошо исследована МПЭ технология



**Рис. 1.** *a, b* — ансамбли GaAs-вискеров, легированных Si, выращенных на вольфрамовых СТМ остриях с помощью метода молекулярно-пучковой эпитаксии.



**Рис. 2.** *a* — исходное вольфрамовое острие с ансамблем GaAs-вискеров, *b* — результат обработки ФИП вершины вольфрамового острия.

роста ансамблей ННК на специально подготовленных планарных подложках, в то время как технология МПЭ роста ННК на произвольных не планарных поверхностях (например, на поверхности W-острий) практически не исследована. Наши эксперименты показывают, что в основе образования Au-прекурсоров и последующего МПЭ роста GaAs ННК лежит явление самоорганизации. На рис. 2 представлено СЭМ изображение вершины W-острия после соответствующей наномодификации с помощью фокусированного ионного пучка (ФИП). Видно, что на вершине W-острия локализован одиночный GaAs ННК, который может быть использован в качестве СТМ-зонда, а его электронные свойства могут быть исследованы методом туннельной спектроскопии в СВВ СТМ. Отметим также, что на рис. 2 продемонстрирована возможность создания специального зонда

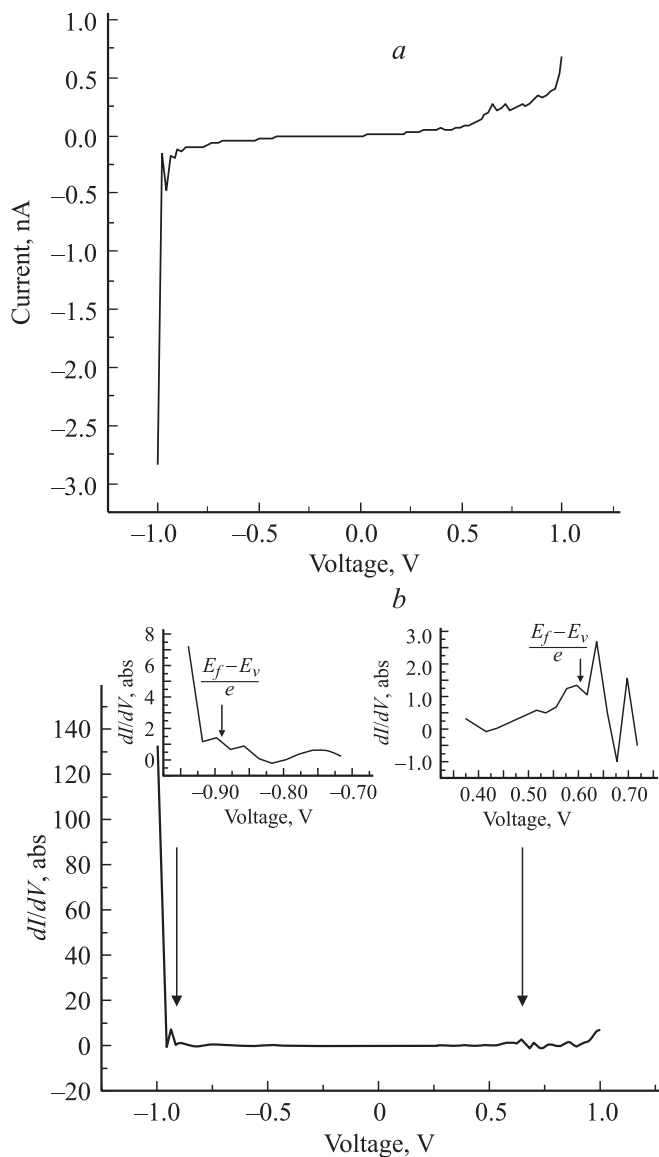


Рис. 3. *a* — измеренная ВАХ одиночного вискера, *b* — продифференцированная ВАХ.

ортогональной формы, который может быть использован для визуализации дна и вертикальных стенок глубоких микроканалов.

На рис. 3 представлены ВАХ и ее производная для туннельного контакта GaAs ННК–Au-пленка на графите, демонстрирующие достаточно отчетливо выраженный нелинейный полупроводниковый характер. Анализ зависимости  $dI/dV(V)/I/V$  показывает, что ширина запрещенной зоны GaAs ННК составляет  $\sim 1.5$  эВ, потолок валентной зоны лежит ниже уровня Ферми на 0.6 эВ (правая вставка на рис. 3, *b*), а дно зоны проводимости — выше уровня Ферми на 0.9 эВ (левая вставка на рис. 3, *b*). Таким образом, GaAs ННК имеет слабый *p*-тип проводимости, обусловленный легированием атомами кремния, что также коррелирует с данными работы [10]. Концентрацию носителей заряда в ННК можно оценить [15] из

выражения

$$p = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{kT}},$$

где  $N_v$  — эффективная плотность состояний в валентной зоне,  $E_v - E_F$  — энергетическое расстояние между уровнем Ферми и дном валентной зоны полупроводника.

Исходя из этой формулы получаем концентрацию свободных носителей в ННК  $p = 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

На всех измеренных ВАХ в области напряжений 0.85–0.95 В наблюдается *S*-образная особенность с отрицательной проводимостью, которую можно связать с наличием энергетического уровня или мини-зоны вблизи дна зоны проводимости. Наблюдаемые особенности могут быть также связаны с плазмонами в ННК/золотой капле. Для выяснения природы обнаруженной особенности в туннельном спектре GaAs ННК необходимы дальнейшие исследования, в том числе при низких температурах.

#### 4. Заключение

Таким образом, в данной работе на вершине W-острия с помощью методики, основанной на спонтанном формировании капель катализатора и последующего МПЭ роста ННК, сформированы наноструктуры в виде ансамбля GaAs ННК. Технология фокусированного ионного пучка позволяет локализовать на вершине W-острия одиночные GaAs ННК, которые могут использоваться в качестве зондов для сканирующей зондовой микроскопии. Локализация одиночных GaAs ННК на вершине W обеспечивает измерение особенностей в плотности их электронных состояний с помощью метода туннельной спектроскопии. В условиях СВВ измерены зависимости  $I(V)$  и  $dI/dV(V)$  для туннельного контакта GaAs ННК–Au-пленка на графите, из которых оценены ширина запрещенной зоны и тип проводимости GaAs ННК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракты № 02.740.11.0383, 16.740.11.0019, 14.740.11.0592, 14.740.11.0451, П557, 2.1.2/4187), различными научными программами президиума РАН, грантами РФФИ и программами FP7 SOBONA и FUNPROV.

#### Список литературы

- [1] N.N. Ledentsov, J. Bohrer, D. Bimberg. MRS Symposia Proc., **421**, 133 (1996).
- [2] А.Е. Жуков, А.Р. Ковш. Квант. электрон., **38** (5), 409 (2008).
- [3] E. Kapon. *Semiconductor Lasers* (San Diego, Academic Press, 1999).
- [4] Y. Li, J. Xiang, F. Quang, S. Gradecak, Y. Wu, H. Yan, D.A. Blom, C.M. Lieber. NanoLett., **6**, 1468 (2006).
- [5] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Cirilin, A.A. Tonkikh, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. Phys. Rev. B, **71** (105), 325 (2005).

- [6] P. Poncharal, Z.L. Wang, D. Ugarte, W.A. de Heer. *Science*, **283**, 1513 (1999).
- [7] А.М. Кривцов, Н.Ф. Морозов. *ФТТ*, **44** (12), 2158 (2002).
- [8] X. Duan, Yu Huang, Yu Cui, J. Wang, Ch.M. Lieber. *Nature*, **409**, 66 (2001).
- [9] К. Naraguchi, Т. Katsuyama, К. Hiruma, К. Ogawa. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 745 (1991).
- [10] П.А. Дементьев, М.С. Дунаевский, Ю.Б. Самсоненко, Г.Э. Цырлин, А.Н. Титков. *ФТП*, **44** (5), 636 (2010).
- [11] А.О. Golubok, D.N. Davydov, S.A. Rykov. *Ultramicroscopy*, **42–44**, 878 (1992).
- [12] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов. *ФТП*, **39**, 587 (2005).
- [13] Э. Бурштейн, С. Лундквист. *Туннельные явления в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [14] С.В. Вонсовский. *Современная естественно-научная картина мира* (РХД, 2006).
- [15] В. Гуртов. *Твердотельная электроника* (Техносфера, 2005).

Редактор Л.В. Беляков

## Creation of the single GaAs nanowhiskers at the tungsten tip and studying their electrical properties

A.O. Golubok<sup>\*‡</sup>, U.B. Samsonenko<sup>\*†•</sup>, I.S. Mukhin<sup>†‡</sup>,  
A.D. Buravlev<sup>†•</sup>, G.E. Cirlin<sup>\*†•</sup>

\* Institute for Analytical Instrumentation,

Russian Academy of Sciences,

190103 St. Petersburg, Russia

† St. Petersburg Academic University —

Nanotechnology Research and Education Center,

Russian Academy of Sciences,

194021 St. Petersburg, Russia

• Ioffe Physicotechnical Institute,

Russian Academy of Sciences,

194021 St. Petersburg, Russia

‡ St. Petersburg State University

of Information Technologies,

Mechanics and Optics,

197101 St. Petersburg, Russia

**Abstract** We have offered a new method of formation of GaAs nanowhiskers at the end of chemically etched W tip by means of molecular-beam epitaxy. For the unit nanowhisker formation at the very top we use focused ion beam technology. Electrical properties of the unit nanowhisker were investigated by means of elastic tunnel spectroscopy in ultrahigh vacuum conditions. Current–voltage characteristics being measured allow us to estimate GaAs band gap and doping level in the whisker.