

УДК 620.91

ОБРАБОТКА НАНОПРОВОЛОК ZnO ФОКУСИРОВАННЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ В СКАНИРУЮЩЕМ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

Г.Ш. ШМАВОНЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

(Поступила в редакцию 19 октября 2007 г.)

Исследованы нанопроволоки ZnO на Si подложке, выращенные методом паровой фазовой эпитаксии. Исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа показали, что имеются одиночные и групповые нанопроволоки, среди которых были обнаружены прямые и согнутые, совершенные и несовершенные нанопроволоки, а также нанопроволоки с чистыми поверхностями и поверхностями с темными пятнами и характерными особенностями. После полировки и срезания фокусированным ионным пучком было выявлено, что нанопроволоки однородны. Определены размеры нанопроволок: длина порядка 2–24 мкм, а ширина и высота – 200–500 нм,

1. Введение

В последнее время полупроводниковые нанопроволоки привлекают большое внимание исследователей [1-6]. Разработаны новые методы для изготовления большого количества разнообразных структур [3,4,6-9], характеристики которых зависят от точных условий роста, от подложек и катализаторов. В частности, самоорганизованные нанопроволоки демонстрируют большое разнообразие интересных и уникальных свойств, поскольку возможно обеспечить их достаточно качественный рост относительно легко контролируруемыми процессами и их становление, почти свободное от напряжения при этих условиях. В частности, в последние годы возросший интерес к нанопроволокам из ZnO обусловлен своеобразием их оптических свойств [2,6,10-16]. Эта система материалов наиболее перспективна для коротковолновых оптоэлектронных приборов. Внимание к ZnO значительно возросло с тех пор, как был опубликован первый доклад о *p*-легированных ZnO светоизлучательных диодах [15]. Уже известны многие их применения при комнатной температуре, такие, как полевые транзисторы с одиночными нанопроволоками, светоизлучательные диоды, лазерные диоды, логические селективные элементы, комбинированные с *n*- и *p*-типами нанопроволок, солнечные вентили и сенсоры [1,5,15-19]. Самоорганизованные нанопроволоки из ZnO имеют существенные преимущества по сравнению с другими системами материалов – отсутствие поверхностной оксидации, высокая энергия связи экситона, ферромагнитные свойства, когда они легированы переходными элементами. Основные свойства данных систем – это их уникальное разнообразие с точки

зрения геометрических размеров и состава. Однако, для любых применений детальное знание оптических свойств, их микроскопического происхождения, поверхностной морфологии и поперечного сечения, которые зависят от методики роста и геометрии нанопроволок, имеет фундаментальное значение.

В настоящей статье сообщается об исследовании с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) поверхности и поперечного сечения нанопроволок ZnO, выращенных по методу паровой фазовой эпитаксии на подложке Si и обработанных фокусированным ионным пучком. Коммерческие системы фокусированных ионных пучков начали производиться почти десять лет тому назад, в первую очередь, для крупных производителей полупроводников. Системы фокусированного ионного пучка функционируют по подобию СЭМ, с тем отличием, что вместо пучков электронов используют сфокусированные пучки ионов галлия. Последние могут функционировать при низких токах для получения изображений или при больших токах для вырезания маленьких отверстий в образце в хорошо локализованных участках. Таким способом могут быть получены изображения поперечных сечений структуры или же могут быть сделаны изменения в этих структурах. Применение фокусированного ионного пучка включает в себя изображение поперечных сечений полупроводниковых слоистых структур и приборов, изменение электрических путей в полупроводниковых приборах, модификацию цепей, анализ повреждений и дефектов, подготовку к физико-химическому анализу, подготовку образцов для пропускающего электронного микроскопа, микромеханическую обработку, ремонт маски и непроводниковые применения.

2. Эксперимент

Эксперименты проводились с помощью системы фокусированного ионного пучка, который был комбинирован с СЭМ. Внутреннее давление в СЭМ составляло $\sim 10^{-7}$ мБар. Во время работы наклон предметного столика в системе СЭМ или фокусированного ионного пучка составлял 52° . Диаметр электронного пучка для получения СЭМ изображения составлял 1 нм, прикладываемое высокое ускоряющее напряжение – 20 кВ, а ток – 0.4 нА. При срезании диаметр фокусированного Ga^+ ионного пучка составлял 3 нм и приложенное напряжение – 30 кВ. Время срезания фокусированным ионным пучком зависело от срезаемой площади образца и длилось от нескольких секунд до часа. Грубое и мелкое срезания фокусированным ионным пучком образца, соответственно, производились Ga^+ ионным током 20 нА и 5 нА.

Нанопроволочные образцы ZnO были выращены на подложке Si по методу паровой фазовой эпитаксии [20]. После роста (~ 30 мин) было получено большое количество единичных кристаллических нанопроволок [12-14]. Геометрическая структура полученных нанопроволок сильно зависит от условий роста. В частности, могут сильно меняться температуры как источника материала, так и подложки, а также давление и поток газа. Ввиду того, что отдельные нанопроволоки только что выращенной группы не могут быть непосредственно обработаны фокусированным ионным пучком или СЭМ, одиночные нанопроволоки должны извлекаться из группы. Это было достигнуто с помощью обработки

их ультразвуком в рассеивающей ванне [12-14]. Оптические свойства отдельных и групповых нанопроволок исследовались в [12-14].

Для исследования поверхности нанопроволок ZnO с помощью СЭМ были изготовлены образцы с большими плотностями нанопроволок. После полировки или срезания разных нанопроволок с помощью фокусированного ионного пучка исследовались поверхности и поперечные сечения нанопроволок с помощью СЭМ. Полировка нанопроволок с помощью фокусированного ионного пучка производилась в течение нескольких секунд при значении Ga^+ ионного тока 1 нА. Процесс срезания различных нанопроволок фокусированным ионным пучком производился от нескольких секунд до 1 минуты при значениях Ga^+ ионного тока 0.3 нА и 1 нА.

3. Результаты и обсуждение

В этом разделе представлены результаты исследования с помощью СЭМ нанопроволок ZnO, выращенных по методу паровой фазовой эпитаксии на Si подложке, после их полировки и срезания фокусированным ионным пучком, с целью получения ответа на вопрос – однородны ли нанопроволоки? СЭМ-изображения ряда нанопроволок ZnO приведены на рис.1 и 2. Существуют групповые и одиночные нанопроволоки (рис.1), среди которых были обнаружены прямые и согнутые, а также совершенные (с регулярными гранями и плоскими поверхностями) (рис.1) и несовершенные (с нерегулярными гранями и неровными поверхностями, с измененной шириной, повреждениями и частицами) (рис.2). Определены размеры нанопроволок: их длина составляет 2–24 мкм, а ширина и высота – 200–500 нм. Гексагональные грани нанопроволок были изучены с помощью СЭМ-изображений, которые выявляют хорошее кристаллическое качество нанопроволок (рис.1).

Исследования с помощью СЭМ показали, что существуют нанопроволоки с чистыми поверхностями (рис.1) и с темными пятнами и характерными особенностями на поверхностях и гранях, а также грубые и неровные нанопроволоки (рис.2). Для того чтобы выяснить, проникают ли внутрь нанопроволок эти поверхностные особенности, поверхности и поперечные сечения нанопроволок были изучены путем обработки фокусированным ионным пучком – полировка (рис.3b и 4b) и срезание (рис.4c и рис.5) нанопроволок при значениях Ga^+ ионного тока 3 нА. СЭМ-изображения только при полировании, при полировании и срезании, и только при срезании нанопроволок ZnO при значениях Ga^+ ионного тока 3 нА представлены, соответственно, на рис.3, 4 и 5.

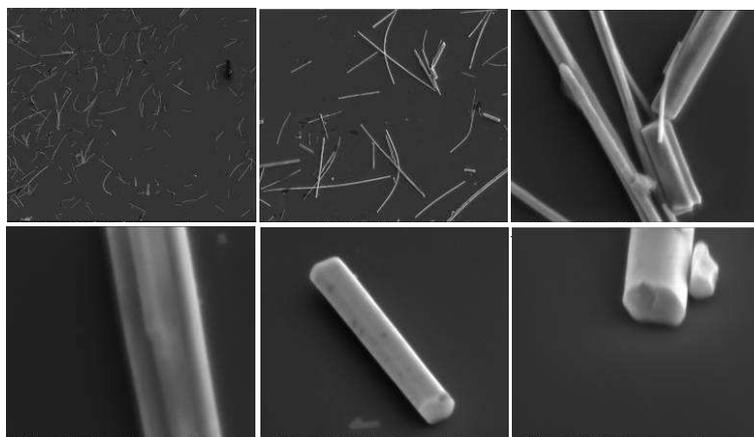


Рис.1. СЭМ-изображения (с разными площадями) групповых (а, b, c) и одиночных (d, e, f) совершенных ZnO нанопроволок на Si подложке (в мкм²): а) 10 x 8,5; b) 4,1 x 3,0; c) 3,0 x 2,5; d) 1,00 x 0,85; e) 2,4 x 2; f) 1,3 x 1,1.

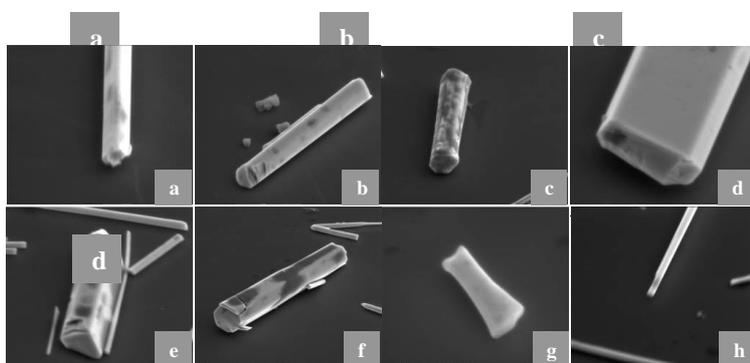


Рис.2. СЭМ-изображения (с разными площадями) несовершенных ZnO одиночных нанопроволок на Si подложке (в мкм²): а) 2,20 x 1,85; b) 2,20 x 1,85; c) 2,20 x 1,85; d) 0,60 x 0,51; e) 1,3 x 1,1; f) 2,20 x 1,85; g) 2,20 x 1,85; h) 5,3 x 4,5.

Исследование поверхностей нанопроволок с помощью СЭМ показало, что поверхностные пятна (рис.3а) и характерные особенности (рис.3с,е) на поверхностях и гранях нанопроволок исчезают после полирования фокусированным ионным пучком (рис.3b,d,f), откуда следует, что они не проникают во внутрь нанопроволок. После полировки фокусированным ионным пучком оказалось, что каждая нанопроволока имеет чистую однородную поверхность. Это позволяет заключить, что все темные пятна и характерные особенности на нанопроволоках в действительности являются только поверхностными дефектами. Были определены также размеры особенностей и структур на поверхностях нанопроволок: длина ≥ 200 нм, ширина 5–100 нм.

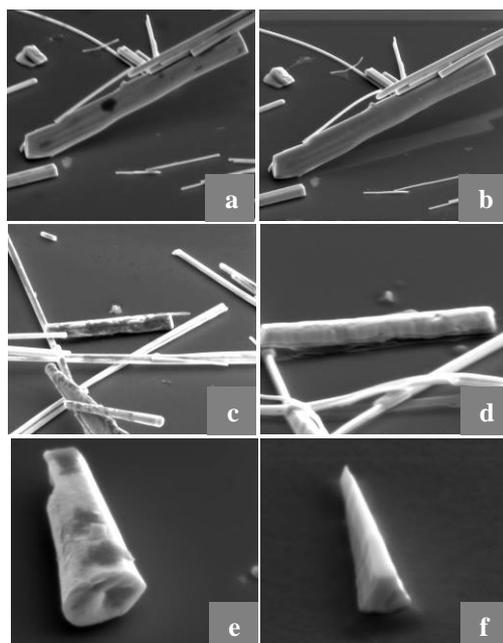


Рис.3. СЭМ-изображения (с разными площадями) ZnO нанопроволок до (а, с, е) и после (b, d, f) полировки при значении Ga^+ ионного тока 3 нА (в μm^2): а) 2,7 x 2,3; б) 2,7 Ч 2,3; с) 5,3 x 4,5; d) 2,7 x 2,3; е) 1,3 x 1,1; f) 1,3 x 1,1.

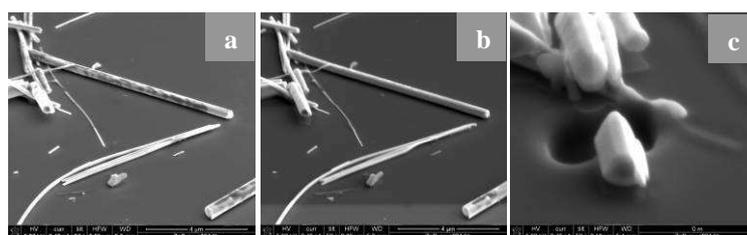


Рис.4. СЭМ-изображения (с разными площадями) ZnO нанопроволок до полировки и срезания (а), после полировки (b) и срезания (с) фокусированным ионным пучком в течение нескольких секунд при значении Ga^+ ионного тока 3 нА (в μm^2): а) 9,0 x 7,7; б) 9,0 x 7,7; с) 1,80 x 1,55.

Поскольку Ga^+ ионный ток (3 нА) очень большой и приводит к расплавлению нанопроволок (рис.4с и 5с), то Ga^+ ионный ток уменьшался до 1 пА (рис.6b). После обработки нанопроволоки не расплавляются (рис.6b). Последующие исследования были проведены при значении Ga^+ ионного тока 1 пА. Для исследования поперечных сечений нанопроволок они были срезаны с помощью фокусированного ионного пучка. Срезание фокусированным ионным пучком дает информацию о глубинной структуре нанопроволок, т.е. о скрытых структурах внутри нанопроволок и проникают ли эти структуры внутрь нанопроволок. Срезанные групповые и одиночные нанопроволоки (рис.7), а также постепенно срезанные ZnO нанопроволоки (рис.8) были исследованы при значении

Ga^+ ионного тока 1 пА путем устранения слоя с помощью фокусированного ионного пучка.

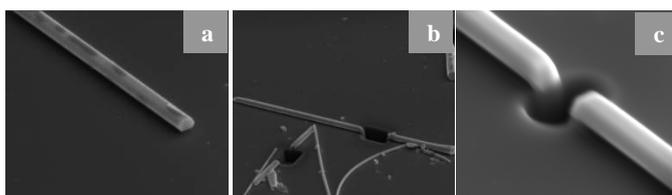


Рис.5. СЭМ-изображения (с разными площадями) ZnO нанопроволок до (а) и после (б, с) срезания фокусированным ионным пучком в течение нескольких секунд при значении Ga^+ ионного тока 3 нА (6 мкм²): а) 4,3 x 3,7; б) 7,1 x 6,0; с) 2,20 x 1,85.

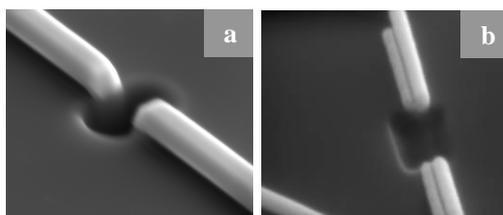


Рис.6. СЭМ-изображения (с разными площадями) ZnO нанопроволок, срезанных при значениях Ga^+ ионного тока 3 нА (а) и 1 пА (б) (6 мкм²): а) 2,20 x 1,85; б) 5,3 x 4,5.

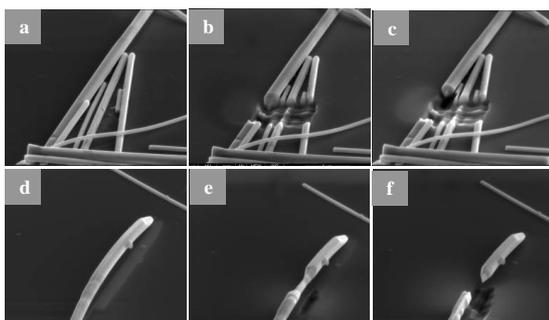


Рис.7. СЭМ-изображения (с площадью 5,3 x 4,5 мкм²) ZnO нанопроволок до (а, d) и после (б, с, е, f) срезания фокусированным ионным пучком при значении Ga^+ ионного тока 1 пА.

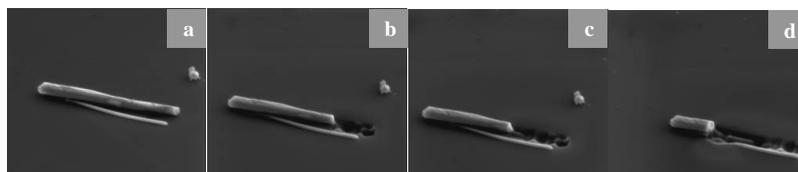


Рис.8. СЭМ-изображения (с площадью 5,3 x 4,5 мкм²) постепенно срезанных фокусированным ионным пучком нанопроволок ZnO при значении Ga^+ ионного тока 1 пА.

Исследование поперечных сечений показало, что особенности на поверхностях и гранях нанопроволок исчезают после обработки нанопроволок фокусированным ионным пучком. Было также установлено, что не существует скрытых структур внутри нанопроволок и что темные пятна и характерные особенности не проникают внутрь нанопроволок. Это позволяет сделать вывод, что нанопроволоки однородны.

4. Заключение

Исследования с помощью СЭМ показали, что существуют одиночные и групповые ZnO нанопроволоки, среди которых имеются как совершенные, так и несовершенные. Изучение поверхности нанопроволок ZnO с помощью СЭМ выявило, что их поверхность неоднородна – на них имеются разные пятна и характерные особенности, которые исчезают после обработки фокусированным ионным пучком, откуда следует, что нанопроволоки однородны.

Автор благодарит НАТО за грант FEL.RIG980772, профессора Е.Фалта (Бременский университет, Германия) – за плодотворное сотрудничество, и академика В.М.Арутюняна (Ереванский государственный университет) – за полезные обсуждения и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **P.Yang, H.Yan, S.Mao, R.Russo, J.Johnston, R.Saykally, N.Morris, J.Pham, R.He, H.-J.Choi.** Adv. Funct. Mater., **12**, 323 (2002).
2. **U.Ozgun, Y.I.Alivov, C.Liu, A.Teke, M.A.Reshchikov, S.Dogan, V.Avrutin, S.-J.Cho, H.Markos.** J. Appl. Phys., **98**, 041301 (2005).
3. **M.H.Huang, S.Mao, H.Feick, H.Yan, Y.Wu, E.Weber, R.Russo, P.Yang.** Science, **292**, 1897 (2001).
4. **G.C.Yi, C.Wang, W.I.Park.** Semicon. Sci. Technol., **20**, S22 (2005).
5. **X.Duan, Y.Huang, R.Agarwal, C.M.Lieber.** Nature, **421**, 241 (2003).
6. **Z.L.Wang.** Mater. Today, **6**, 26 (2004).
7. **L.Samuelson.** Mater. Today, **6**, 22 (2003).
8. **H.J.Fan, W.Lee, R.Scholz, A.Dadgar, A.Krost, K.Niensch, M.Zacharias.** Nanotechnology, **16**, 913 (2005).
9. **H.J.Fan, P.Werner, M.Zacharias.** Small, **2**, 700 (2006).
10. **C.Klingshirn, R.Hauschild, H.Priller, M.Decker, J.Keller, H.Kalt.** Superlattices and microstructures, **38**, 209 (2005).
11. **C.Klingshirn, H.Priller, M.Decker, J.Brueckner, H.Kalt, R.Hauschild, J.Zeller, A.Waag, A.Bakin, H.Weemann, K.Thonke, R.Sauer, R.Kling, F.Reuss, Ch.Kirchner.** Adv. in Solid State Phys., **45**, 261 (2005).
12. **L.Wischmeier, T.Voss, S.Borner, W.Schade.** Appl. Phys. A, **84**, 111 (2006).
13. **L.Wischmeier, C.Bekeny, T.Voss, S.Borner, W.Schade.** Phys. Stat. Sol. (b), **243**, 919 (2006).
14. **L.Wischmeier, T.Voss, I.Ruckmann, J.Gutowski.** Phys. Rev. B, **74**, 17 (2006).
15. **A.Tsukazaki et al.** Nature Materials, **4**, 42 (2005).
16. **J.Xiang, W.Lu, Y.Hu, Y.Wu, H.Yan, C.M.Lieber.** Nature, **441**, 489 (2006).
17. **B.S.Kang, Y.W.Heo, L.C.Tien, D.P.Norton, F.Ren, B.P.Gila, S.J.Pearton.** Appl. Phys. A, **80**, 1029 (2005).
18. **C.Thelander, T.Martensson, M.T.Bjork, B.J.Ohlsson, M.W.Larsson, L.R.Wallenberg, L.Samuelson.** Appl. Phys. Lett., **83**, 2052 (2003).
19. **C.Levy-Clement, R.Tena-Zaera, M.A.Ryan, A.Katty, G.Hodes.** Adv. Mater., **17**, 1512 (2005).
20. **A.C.Mofor, A.S.Bakin, A.Elshaer, D.Fuhrmann, F.Bertram, A.Hangleiter, J.Christen, A.Waag.** Phys. Stat. Sol. (c), **3**, 1046 (2006).

📄📑🔍 ՆԱՆՈՒԱՐԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ ՖՈԿՈՒՍԱՑՎԱԾ ԻՈՆԱՅԻՆ ՓՆՁԵՐԻ ՄԻՋՈՑՈՎ
ՏԵՍԱԾՐՈՂ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՄԱՆՐԱԴԻՏԱԿՈՒՄ

Գ.Շ. ՇՄԱՎՈՆՅԱՆ

Տեսաձրող էլեկտրոնային մանրադիտակով ուսումնասիրված են Si-ի հարթակի վրա գոլորշու փուլային էպիտաքսիայի եղանակով աճեցված ZnO նանոլարերը: Տեսաձրող էլեկտրոնային մանրադիտակով կատարված ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ գոյություն ունեն առանձին և խմբային նանոլարեր, որոնց մեջ հայտնաբերվել են ուղիղ և ծուռ, կատարյալ և անկատար նանոլարեր, ինչպես նաև մաքուր մակերևույթներով և մուգ հետքեր և առանձնահատկություններ ունեցող նանոլարեր: Ֆոկուսացված իոնային փնջերով փայլեցումից և հատելուց հետո հայտնաբերվեց, որ նանոլարերը համասեռ են: Որոշված են նանոլարերի չափերը՝ երկարությունը կազմում է մոտավորապես 2–24 մկմ, իսկ լայնությունը և բարձրությունը՝ մոտավորապես 200–500 նմ:

FOCUSED ION BEAM TREATMENT OF ZnO NANOWIRES
IN THE SCANNING ELECTRON MICROSCOPE

G.SH. SHMAVONYAN

We investigated vapor phase epitaxy-grown ZnO nanowires on a Si substrate by scanning electron microscopy. Scanning electron microscopy investigations show that there are single nanowires and ensembles of nanowires, among which we found straight and bend, perfect and non-perfect nanowires, as well as nanowires with clean surfaces and surfaces with the dark spots and features. After focused ion beam polishing and milling we found that nanowires are homogeneous. The sizes of the nanowires were determined: the length is about 2–24 μm , and the width and height are about 200–500 nm.