

08

## Самокаталитический рост GaInP-наноструктур на кремнии из паровой фазы

© Л.Б. Карлина<sup>1</sup>, А.С. Власов<sup>1</sup>, Р.В. Левин<sup>1</sup>, А.В. Малевская<sup>1</sup>, В.В. Забродский<sup>1</sup>, И.П. Сошников<sup>1–3</sup>

<sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: karlin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 22 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 16 января 2025 г.

Принято к публикации 20 января 2025 г.

Представлены результаты исследования нитевидных наноструктур GaInP, впервые полученных методом самокаталитического роста из насыщенных паров фосфора и индия в квазизамкнутом объеме на подложках кремния ориентации (111). Методами растровой электронной микроскопии изучены морфология и состав полученных структур. Обнаружено, что присутствие кремния в каталитических каплях галлия оказывает влияние на морфологию, состав наноструктур. Исследованы колебательные свойства полученных наноструктур.

**Ключевые слова:** нитевидные наноструктуры GaInP, рост механизма пар–жидкость–кристалл из паровой фазы,  $A_3B_5$  на Si.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.09.60233.20194

Тройной твердый раствор GaInP, ширина запрещенной зоны которого варьируется от 1.344 eV (InP) до 2.24 eV (GaP) при комнатной температуре, является перспективным материалом для многочисленных применений в оптоэлектронике и солнечной энергетике. Интеграция структур на основе соединений  $A_3B_5$  с кремнием является одной из актуальных задач, которая на данном этапе развития микроэлектроники решается различными способами, требующими, как правило, сложного и дорогого оборудования [1]. Ранее нами был предложен оригинальный способ выращивания нитевидных нанокристаллов (ННК)  $A_3B_5$  на подложках кремния в квазиравновесных условиях по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) с использованием в качестве катализатора капле золота и источников паров фосфора и индия на основе раствора-расплава Sn–InP, находящегося непосредственно в ростовой камере [2,3]. Использование самокаталитического (Ga в нашем случае) роста для получения ННК твердых растворов GaInP на кремнии представляется более предпочтительным. Однако, чтобы понять и оптимизировать процесс самокаталитического роста ННК GaInP предлагаемым нами методом, необходимы дополнительные исследования.

В настоящей работе исследованы особенности характера роста ННК GaInP, а также роль кремния, который может попадать в каталитические капли галлия из кремниевой подложки на этапе их формирования. Исследованы также морфология полученных структур и колебательные состояния.

ННК GaInP выращивались на подложках монокристаллического кремния, легированных бором, с ориентацией (111). Предварительно осуществлялась стан-

дартная процедура очистки кремния травлением в буферизованном растворе HF. Пленка галлия наносилась методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-5 из молибденовой лодочки на структуру без подогрева подложки. В качестве источника материала использовали галлий чистотой 7N. Напыление слоя Ga осуществлялось при давлении  $(1–1.6) \cdot 10^{-6}$  Torr.

Для изучения начальной стадии формирования каталитических капель галлия на подложках кремния и влияния этого этапа на дальнейший рост ННК твердых растворов GaInP формирование каталитических капель происходило двумя способами.

1. После напыления пленки галлия образец помещался непосредственно в ростовую камеру, где фактически каталитические капли формировались в присутствии паров фосфора и индия в процессе повышения температуры до заданного значения.

2. Формирование капель осуществлялось путем дополнительного отжига пленки галлия в отдельной установке при температуре 400 °C в течение 10 min в атмосфере водорода. Известно, что при температуре 400 °C предельная концентрация растворенного кремния в галлии оценивается в 1 at.%. [4].

Ростовые эксперименты проводились на специализированной установке с использованием в качестве источника паров квазизамкнутой ячейки, описанной ранее [3]. Синтез ННК GaInP осуществлялся в проточной атмосфере водорода. Источником паров индия и фосфора являлся насыщенный раствор-расплав Sn–InP, находящийся непосредственно в ростовой камере.

Начальный период подъема температуры в процессе роста составлял 20 min, после чего при достижении

560 °С температура в ростовой камере стабилизировалась в течение 30 min. Соотношение потоков паров фосфора и индия в паровой фазе в соответствии с диаграммой состояния системы Sn–InP находилось в пределах 8–10 [5].

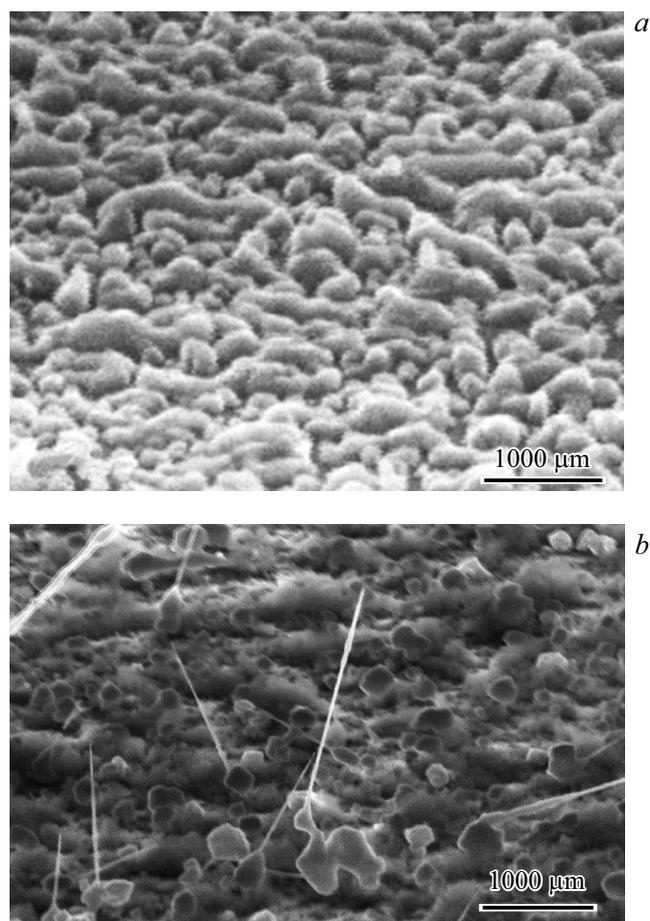
Морфология и состав выращенных ННК исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) SUPRA 25 Carl Zeiss, оборудованного приставкой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии Ultim Oxford Instruments. На РЭМ-изображениях в некоторых случаях наблюдались частицы каталитических капель на вершинах наноструктур. Отсюда можно сделать вывод о росте наноструктур по механизму ПЖК. Колебательные свойства исследовались методами спектроскопии рамановского рассеяния с использованием одночастотного лазера с длиной волны 532 nm. неполяризованные спектры рамановского рассеяния измерялись в геометрии обратного рассеяния.

Подложки кремния с различными способами формирования каталитических капель одновременно помещались в ростовую камеру. Морфология указанных структур показана на рис. 1. Как видно на рис. 1, в обоих случаях поверхность Si-подложки нерегулярно покрыта островками (кристаллитами) с несколько различной морфологией. При этом наблюдаются существенные отличия.

На рис. 1, *a* (образец без отжига) видны округлые и вытянутые вдоль поверхности структуры без явной огранки. Вытянутые структуры имеют преимущественное направление, близкое к  $\langle 110 \rangle$ . Характерная плотность структур размером 10–50 nm составляет  $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , вытянутых до 250 nm —  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Средний состав слоя  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  можно определить как  $x \sim 0.75\text{--}0.83$ . Следует отметить, что присутствие отдельных металлических капель косвенно подтверждает наше предположение о ПЖК-механизме роста.

На рис. 1, *b* (образец после предварительного отжига в течение 10 min) видны ограненные плоскостями типа (110) кристаллиты с характерными размерами порядка 50–150 nm с плотностью порядка  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ . На некоторых кристаллитах наблюдается рост ННК диаметром 10–30 nm и длиной более 1000 nm. Плотность таких ННК составляет порядка  $10^7\text{--}10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Форма ННК соответствует шестигранной призме так, что боковые грани соответствуют плоскостям типа (110). По составу полученные структуры (и поверхностные кристаллиты и ННК) являются твердыми растворами  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ . Отмечается различие состава между поверхностными кристаллитами и ННК: для кристаллитов характерно повышенное содержание галлия ( $x \sim 0.7\text{--}0.8$ ), а для ННК — высокое содержание индия ( $x \sim 0.2\text{--}0.35$ ).

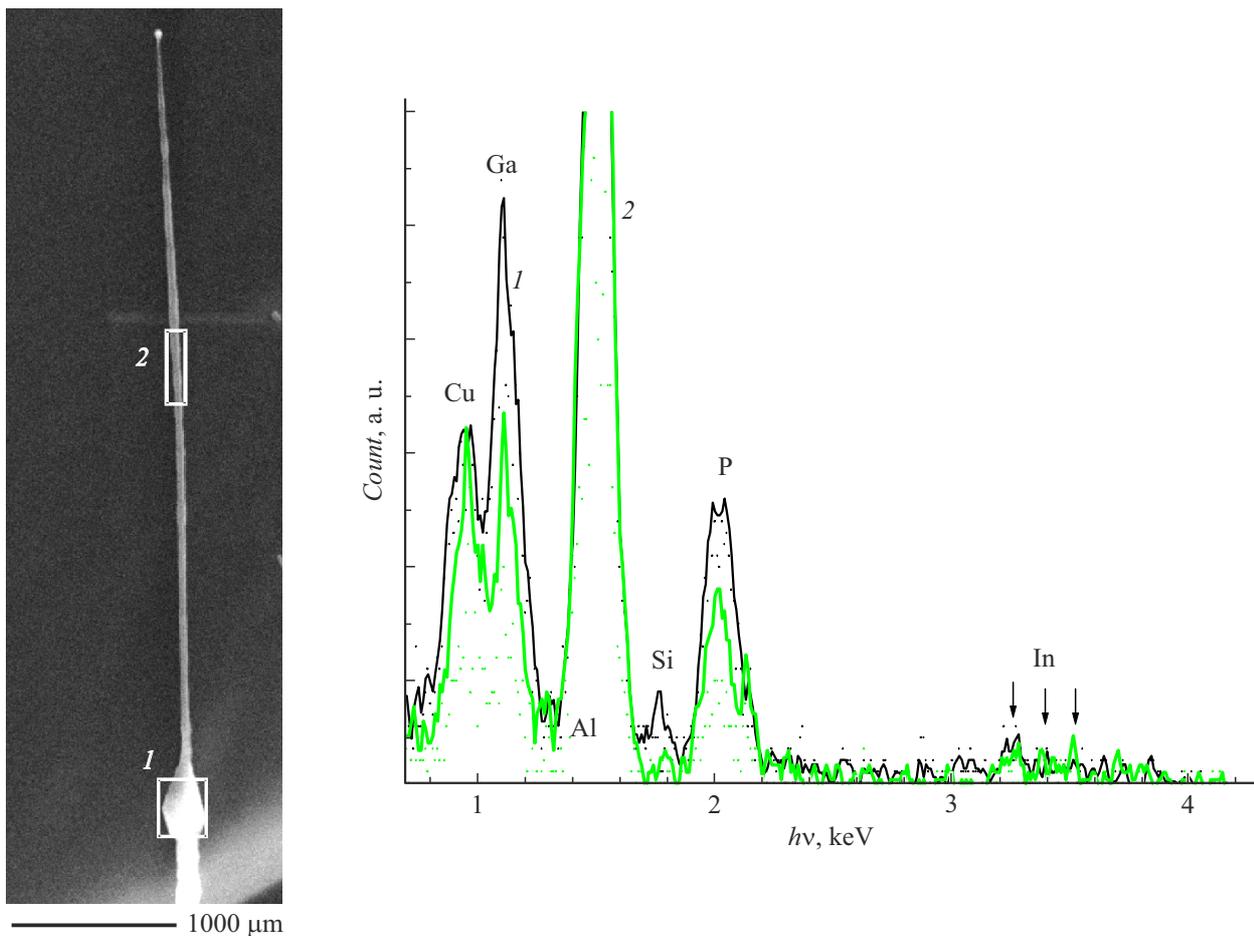
Энергодисперсионные спектры рентгеновской дифракции показывают присутствие атомов In, Ga, P и Si в полученных структурах. Содержание III/V (In+Ga:P) составляет примерно 1:1. Соотношение In:Ga в поверхностных наноструктурах и отдельных ННК различаются и составляют 1 : (3–5) и (2–3) : 1 соответственно,



**Рис. 1.** РЭМ-изображение массива наноструктур GaInP, выращенных с использованием каталитических капель галлия. *a* — без предварительного отжига, *b* — после предварительного отжига каталитических капель в отдельной установке.

2D-слои обогащены галлием, а ННК обогащены индием. Оценить наличие кремния в структурах данным методом не представляется возможным из-за вклада сигнала подложки в общую картину.

Можно предположить, что дополнительный отжиг (рис. 1, *b*) способствует большему проникновению атомов кремния из подложки в каплю, тем самым изменяя химический потенциал в жидкой фазе и соответствующую скорость зародышеобразования ННК в самокаталитическом процессе. В работе [6] представлено термодинамическое рассмотрение количественной оценки изменения химического потенциала в жидкой фазе и соответствующей скорости зародышеобразования тройных монослоев ННК в самокаталитическом процессе ПЖК под влиянием присутствия атомов Si для систем InGaAs и AlGaAs. Исходя из анализа предложенной модели роста тройных твердых растворов  $\text{A}_3\text{B}_5$  можно предположить, что и в нашем случае на процесс образования ННК GaInP будет влиять присутствие атомов кремния в капле. Сравнение морфологических особенностей самокаталитического роста ННК на подложках кремния из



**Рис. 2.** РЭМ-изображение ННК, перенесенного на перфорированную углеродную пленку, и энергодисперсионные спектры для областей вблизи подложки (1) и в средней части ННК (2).

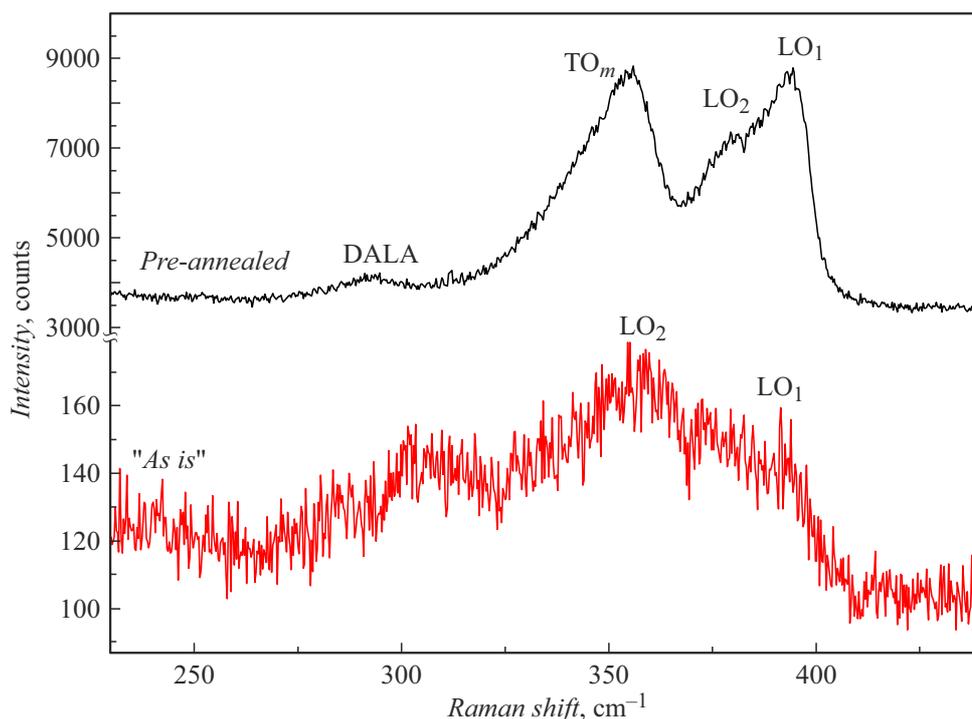
капель, сформированных различным способом, экспериментально подтверждает наше предположение. Увеличение скорости зародышеобразования ННК в присутствии кремния способствует сочетанию 2D- и 3D-роста и фактическому увеличению толщины слоя GaInP. Данное предположение относится к приповерхностному слою ННК. На рис. 2 приведены изображение и энергодисперсионные спектры для выделенных областей одиночного ННК, перенесенного на углеродную пленку. Спектры нормированы на максимальное значение интенсивности, соответствующее пику алюминия. Пики алюминия и меди в спектре являются артефактами вследствие взаимодействия рассеянных электронов с материалами поддерживающей сетки и держателя (столика) образцов, и при анализе они исключаются из рассмотрения. Состав ННК, определенный по приведенным на рисунке спектрам, соответствует Ga:Si:P:In — 37:7:50:6 (1) и 41:0:48:11 (2). Сопоставление спектров/состава показывает появление сигнала кремния в области 1, прилегающей к подложке. В то же время область 2, соответствующая основному телу ННК, не содержит

заметных для энергодисперсионных исследований сигналов кремния.

Таким образом, экспериментально показано, что морфологию структур можно контролировать, добавляя кремний в состав каталитической капли галлия, тем самым получая дополнительный управляемый параметр процесса роста.

Механизм образования вертикальных ННК на поверхности уже выросшего 2D-слоя пока не вполне понятен. Можно предположить, что в роли каталитических капель могут выступать капли индия, образующиеся на поверхности выросшего слоя из паровой фазы [7]. Еще одним механизмом образования таких вертикальных структур может быть механизм, изложенный в работах [8,9], при котором в процессе кристаллизации под действием сжимающих напряжений индий выталкивается наружу из кристаллитов и формирует ННК с большим содержанием индия. Окончательный вывод может быть сделан на основании дополнительных экспериментов.

Влияние начальной стадии формирования капель на состав и скорость роста наноструктур можно увидеть на



**Рис. 3.** Спектры рамановского рассеяния образцов с предварительным отжигом (*Pre-annealed*) (верхняя кривая) и без предварительного отжига (*As is*) (нижняя кривая).

спектрах рамановского рассеяния (рис. 3). В спектрах присутствуют продольные моды GaP и InP типа LO<sub>1</sub> и LO<sub>2</sub> и общее поперечное колебание (TO<sub>m</sub>). Спектры имеют характерную для GaInP наноструктур форму [10]. Положение колебаний образца после отжига указывает на состав твердого раствора  $x \sim 0.8$ , что согласуется с данными рентгеновского микроанализа [11]. Сделать оценку состава твердого раствора кристаллитов в образце без отжига не представляется возможным из-за большого неоднородного уширения, вызванного, вероятно, разбросом состава. Кроме того, обращает на себя внимание разница в интенсивности спектров: спектр образца без отжига имеет более чем на два порядка меньшую интенсивность. Возможно, это связано с малым количеством твердого раствора и большим количеством металлических капель, что может объяснять наблюдаемые округлые формы наноструктур. Такая разница в интенсивности может свидетельствовать о существенном увеличении скорости роста в структурах с предварительно сформированными каплями.

Таким образом, в работе впервые исследован самокаталитический рост твердых растворов GaInP по механизму ПЖК на подложках Si (111) методом роста из насыщенных паров индия и фосфора с использованием каталитических капель галлия. Экспериментально показано влияние присутствия кремния в каталитических каплях галлия на состав, морфологию и скорость роста ННК. Измерены колебательные свойства полученных

структур, которые подтвердили образование ННК GaInP различного состава.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S. Saurabh, M.Kh. Hossain, S. Singh, S.K. Agnihotria, D.P. Samajdar, RSC Adv., **13**, 9878 (2023). DOI: 10.1039/d3ra00039g
- [2] Л.Б. Карлина, А.С. Власов, И.В. Илькив, А.В. Вершинин, И.П. Сошников, ФТП, **57** (7), 530 (2023). DOI: 10.61011/FTP.2023.07.56783.5037C [L.B. Karlina, A.S. Vlasov, I.V. Ilkiv, A.V. Verшинin, I.P. Soshnikov, Semiconductors, **57** (7), 521 (2023). DOI: 10.61011/SC.2023.07.57414.5037C].
- [3] A.S. Vlasov, L.B. Karlina, B.Ya. Ber, N.A. Bert, M.E. Boiko, D.Y. Kazantsev, A.A. Levin, A.B. Smirnov, I.P. Smirnova, I.P. Soshnikov, Mater. Today Commun., **31**, 103232 (2022). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.103232
- [4] M.K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian, E.C. Dickey, Appl. Phys. Lett., **79** (10), 1546 (2001). DOI: 10.1063/1.1401089
- [5] Ю.П. Хухрянский, В.И. Пантелеев, Неорган. материалы, **13** (5), 785 (1977).
- [6] H. Hijazi, M. Zeghouane, V.G. Dubrovskii, Nanomaterials, **11**, 83 (2021) DOI: 10.3390/nano11010083
- [7] G. Miao, D. Zhang, Nanoscale Res. Lett., **7** (1), 321 (2012). DOI: 10.1186/1556-276X-7-321

- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, А.В. Редьков, В.М. Стожаров, Е.В. Убийвовк, Ш.Ш. Шарофидинов, Письма в ЖТФ, **48** (4), 24 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.04.52080.19056 [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, A.V. Redkov, V.M. Stozharov, E.V. Ubyivovk, Sh.Sh. Sharofidinov, Tech. Phys. Lett., **48** (2), 65 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.02.53584.19056].
- [9] V.O. Gridchin, K.P. Kotlyar, E.V. Ubyivovk, V.V. Lendyashova, A.S. Dragunova, N.V. Kryzhanovskaya, D.S. Shevchuk, R.R. Reznik, S.A. Kukushkin, G.E. Cirlin, ACS Appl. Nano Mater., **7** (15), 17460 (2024). DOI: 10.1021/acsnm.4c02561
- [10] I. Mediavilla, J.L. Pura, V.G. Hinojosa, B. Galiana, L. Hrachowina, M.T. Borgström, J. Jimenez, ACS Nano, **18**, 10113 (2024). DOI: 10.1021/acsnano.3c12973
- [11] O. Pagés, A. Chafi, D. Fristot, A.V. Postnikov, Phys. Rev. B, **73**, 165206 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.165206