

Рост наноструктур в системе Ga(In)AsP–GaAs в квазиравновесных условиях

© Л.Б. Карлина¹, А.С. Власов¹, И.П. Сошников^{1,2,3}, И.П. Смирнова¹,
Б.Я. Бер,¹ А.Б. Смирнов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
94021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский академический университет Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
190103 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Karlin@mail.ioffe.ru

(Получена 19 марта 2018 г. Принята к печати 28 марта 2018 г.)

Впервые рассмотрено формирование наноструктур на поверхности GaAs в квазиравновесных условиях в квазизамкнутом объеме из насыщенных паров фосфора и индия в присутствии Au-катализатора, при росте по механизму „пар–жидкость–кристалл“. Исследовалось влияние температуры процесса и размера Au-капель на морфологию и состав полученных наноструктур. Приведены экспериментальные данные по образованию в данных условиях нанокристаллов Ga(In)AsP на подложках GaAs различной ориентации. Установлено, что температурным интервалом роста наноструктур при использовании данного метода является диапазон 540–640°C при размере капель от 30 до 120 нм. Показано, что размер капель катализатора существенно влияет на морфологию и скорость роста полученных наноструктур, тогда как их состав слабо зависит как от размера капель, так и от ориентации подложки.

DOI: 10.21883/FTP.2018.10.46468.8866

1. Введение

Синтез наноструктур (НС) с нитевидными нанокристаллами (ННК) полупроводниковых материалов представляет особый интерес, обусловленный их уникальными свойствами и широкими перспективами использования во многих областях микро- и наноэлектроники.

На сегодняшний день наиболее распространенными механизмами для описания роста полупроводниковых ННК являются предложенный Вагнером и Эллисом механизм „пар–жидкость–кристалл“ (ПЖК) [1], который впоследствии был развит многочисленными авторами [2], и диффузионный механизм [3,4]. Особенности этих процессов многократно исследовались различными авторами [5–13]. В работах Дубровского, Гласа и др. [5,10–13] был предложен обобщенный подход, включающий оба режима роста нитевидных кристаллов.

Чрезвычайное разнообразие процессов, протекающих при росте по механизму „пар–жидкость–кристалл“ в трехфазной системе, состоящей из пара, бинарного или трехкомпонентного жидкого раствора капли, нанокристалла и подложки, усложняет теоретическое описание процесса и одновременно требует дополнительных экспериментальных данных о формировании наноструктур в различных условиях. Их формирование зависит от многих факторов, включающих размер капель катализатора, соотношение потоков материалов III и V групп (при выращивании полупроводников A^{III}B^V), температуры и длительности процесса, ориентации подложки, и ряда других, зависящих от выбора конкретной системы НС-подложка [5,12].

Наиболее распространенными методами выращивания структур ННК в настоящее время являются различные технологии химического газотранспортного осаждения, например, газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений и молекулярно-пучковая эпитаксия. Указанные методы отличает относительно высокая стоимость ростового процесса. Таким образом, задача разработки альтернативных, экономичных и экологически чистых технологий создания НС является весьма актуальной.

Цель данной работы состоит в изучении возможности роста наноструктур на подложках GaAs в квазиравновесных условиях из насыщенных паров фосфора и индия, источником которых являлся псевдобинарный раствор–расплав олово–фосфид индия. Отметим, что развиваемый в работе метод может существенно упростить и удешевить технологию синтеза НС для различных применений.

2. Эксперимент

В качестве подложек использовались полированные пластины GaAs(100) и (111)В „epi-ready“ качества. Первоначальное осаждение пленок Au (катализатора) осуществлялось двумя методами: электронно-лучевое испарение или магнетронное распыление.

Процедура формирования структур методом электронно-лучевого испарения включала два этапа: сначала наносились аморфные пленки Au с заданной толщиной от 1 до 10 нм. На втором этапе на установке JetFirst

Jireles 100 проводился быстрый термический отжиг пленок при температуре около 400°C в течение 10 мин в инертной среде азота/аргона, который приводил к распаду пленок на наноразмерные частицы (капли) — катализаторы роста НС [4,14,15]. Чистота используемых газов Ar, N₂ была не хуже чем 99.9997%.

Магнетронное нанесение пленки золота толщиной 5 нм осуществлялось в предварительно откачанной до давления 10⁻⁷ мбар вакуумной камере. Для равномерного распределения золота по толщине осуществлялось вращение подложкодержателя с образцами, расположенного над источником. Контроль толщины пленок проводился в процессе их нанесения с использованием кварцевого датчика, измеряющего массу наносимого материала. Точность определения толщины пленок составляла 0.1–0.2 нм. Для формирования Au-капель пленка отжигалась в той же вакуумной камере при температуре 400°C в течение 3 мин и скорости нагрева 200°C/мин.

Рост наноструктур осуществлялся в кварцевом реакторе в графитовой кассете в потоке водорода с точкой росы не хуже –76°C. Конструкция реактора, описанная ранее, содержит специальные графитовые ячейки-испарители с раствором-расплавом InP в олове [16]. Пары индия и фосфора через отверстие в нижней части ячейки направлялись на образцы, расположенные непосредственно под испарительными ячейками. Давление равновесной паровой фазы и ее состав над насыщенным жидким раствором-расплавом фосфида индия в олове в интервале температур 450–650°C неоднократно исследовались ранее [17,18]. Утверждалось, что она состоит исключительно из двух- и четырехатомных молекул элемента V группы. Олово существенно не влияет на состав паровой фазы, так как не образует устойчивых соединений с фосфором и индием. Наши исследования показали присутствие в паровой фазе также индия, который адсорбируется на поверхности GaAs в значительных количествах, и может проникать совместно с фосфором в подложку GaAs [16,19,20].

Ростовой эксперимент включал нагрев образцов в потоке водорода до температуры 630°C для удаления окисно-дефектного слоя на поверхности GaAs вне источника паров фосфора и индия и дальнейший рост наноструктур в выбранном диапазоне температур 540–640°C в присутствии фосфора и индия. Выбор температуры определялся из условия жидкого состояния сплава золото–галлий по фазовой диаграмме системы GaAs–Au [21]. Время эксперимента варьировалось в интервале от 10 до 60 мин.

Исследование поверхностной морфологии полученных образцов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Carl Zeiss SUPRA 25 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Анализ изображений проводился с помощью программы DIAnaTEM [22].

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены в геометрии обратного рассеяния в

поляризациях $z(xy)\bar{z}$ и $z(xx)\bar{z}$ на установке со спектральным разрешением не хуже 1 см⁻¹. Для возбуждения использовался одночастотный CW-лазер с длиной волны 532 нм.

Элементный состав новой фазы на поверхности GaAs определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на электронном спектрометре Physical Electronics PHI 5500 (США).

3. Результаты и обсуждения

3.1. Морфология поверхности

Для определения зависимости характера роста НС от размера капель катализатора, подложки с каплями разного размера и контрольный образец без капель золота помещались в одну ячейку. Таким образом, обеспечивался рост НС при полностью одинаковых условиях процесса.

Нами осуществлялся контроль размеров и плотности нанодисперсных пленок Au. Пример распределения этих параметров приведен на рис. 1 и 2. Можно отметить, что

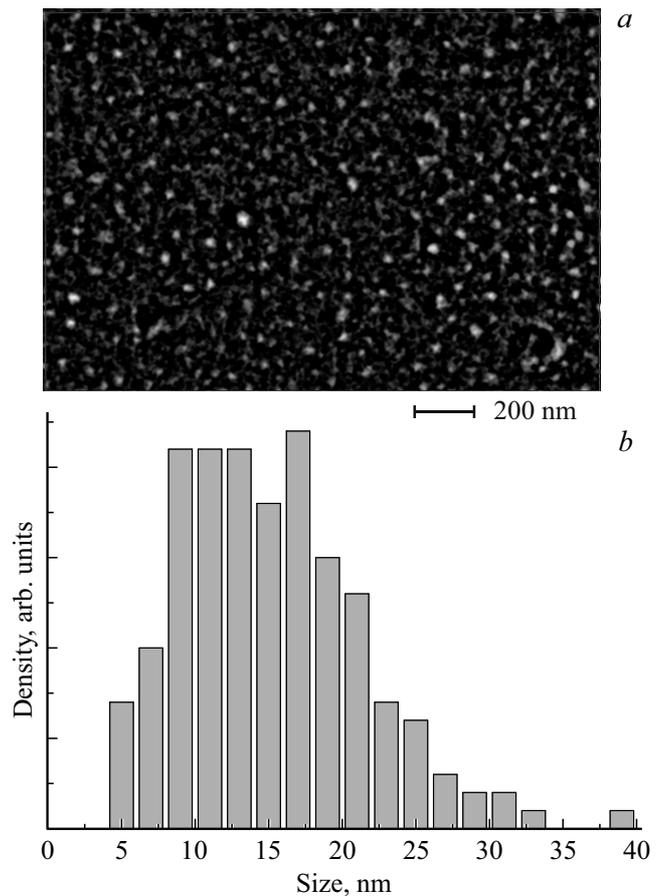


Рис. 1. *a* — РЭМ-изображение поверхности образца GaAs (100) с нанодисперсной пленкой Au толщиной 5 нм, нанесенной методом электронно-лучевого испарения после отжига в атмосфере азота при температуре 400°C в течение 5 мин. *b* — распределение наночастиц Au по размерам.

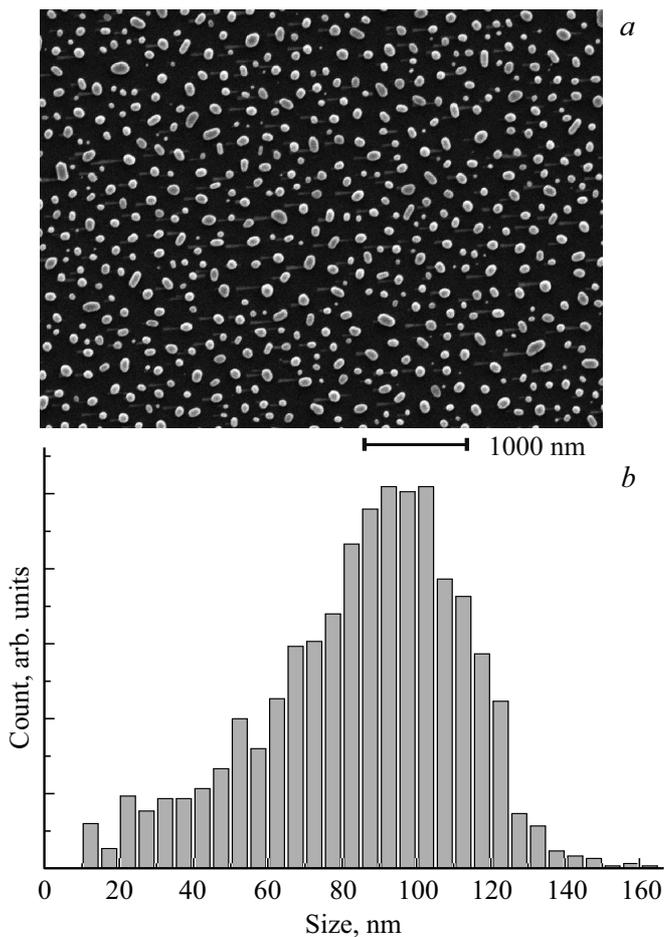


Рис. 2. *a* — РЭМ-изображение поверхности образца GaAs (100) с нанодисперсной пленкой Au толщиной 5 нм, нанесенной магнетронным напылением. Au-капли формировались путем отжига в той же вакуумной камере при температуре 400°C в течение 3 мин и скорости нагрева 200°C/мин. *b* — распределение наночастиц Au по размерам.

средний размер и разброс капель по размерам при магнетронном распылении („крупные“ капли, рис. 2) значительно больше, чем при электронно-лучевом („мелкие“ капли, рис. 1), что может объясняться различными условиями коалесценции на этапе формирования капель при одинаковой первоначальной толщине пленки золота.

Теоретически и экспериментально вопрос о начальном этапе образования полупроводниковых нитевидных нанокристаллов по механизму „пар—жидкость—кристалл“ (ПЖК) был исследован в работе [23]. Известно, что при росте по механизму ПЖК в присутствии катализатора форма наноструктур определяется структурой начального ансамбля капель. Капли малого размера либо зарастают, либо „всплывают“ вместе с поверхностью двумерного эпитаксиального слоя. Это объясняется влиянием размерного эффекта Гиббса—Томсона, конкуренцией роста ННК и подложки и замедлением скорости нуклеации на грани малого размера.

В результате проведенных исследований были обнаружены два основных типа морфологии НС, выращенных при температуре 540°C. Морфология поверхности GaAs с мелкими каплями представляет собой поверхность двумерного полицентрического эпитаксиального роста с каплями Au на поверхности (рис. 3, *a*). Это свидетельствует о том, что капли, сформированные по методу 1, имеют первоначальный размер меньше критического, и в данных условиях роста формирования отдельных НС не происходит.

Морфология ростовой поверхности с крупными каплями золота, представляла собой вытянутые вдоль поверхности планарные нитевидные наноструктуры длиной 200–300 нм в продольном и 70–115 нм в поперечном направлениях (рис. 3, *b*).

Повышение температуры роста структур несколько изменило характер поверхности образцов (рис. 4). Поверхность GaAs с „мелкими“ каплями Au фактически сохранила свой двумерный эпитаксиальный характер с каплями золота, „всплывшими“ на поверхность. В то же время поверхность GaAs с каплями большего диаметра

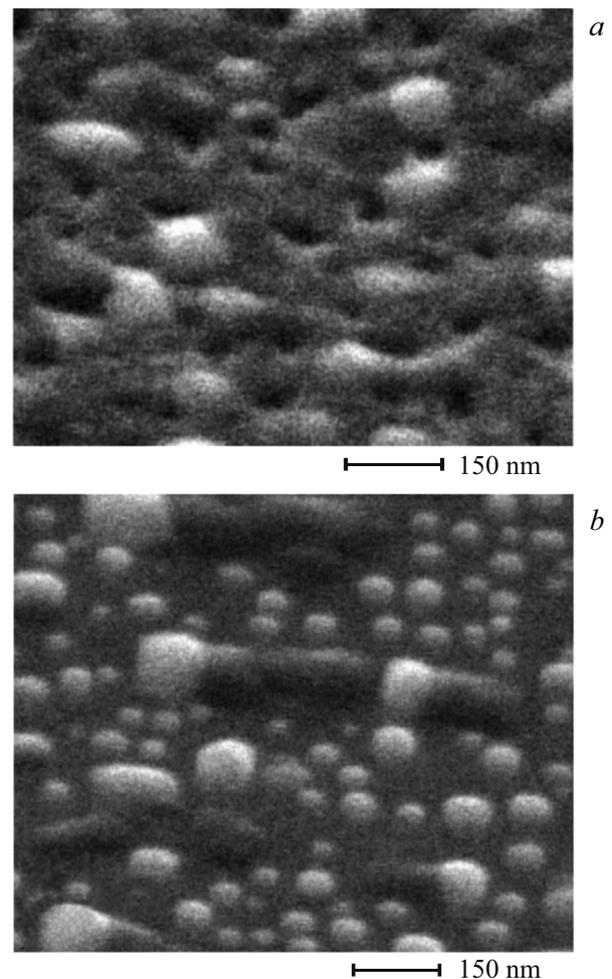


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения поверхностной морфологии. *a* — „мелкие“ капли, *b* — крупные капли. Режим роста: $T = 540^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин.

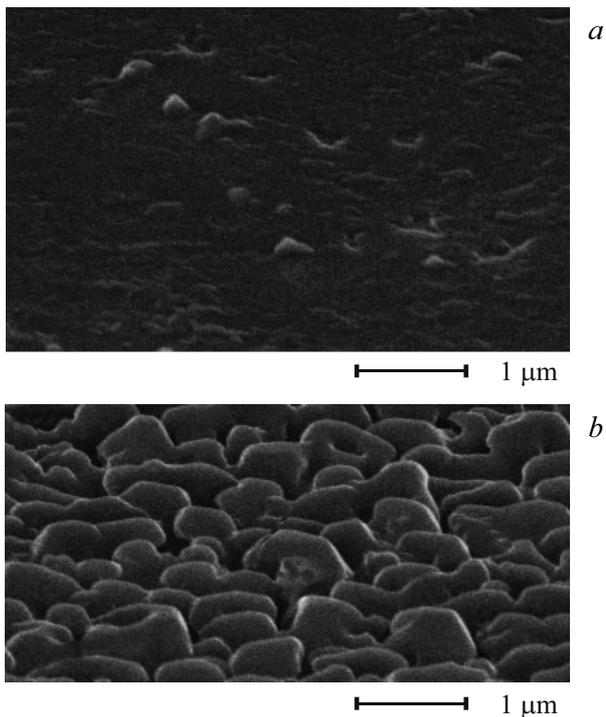


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения поверхностной морфологии. *a* — „мелкие“ капли, *b* — „крупные“ капли. Режим роста: $T = 640^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин.

приобрела ярко выраженную „текстурированную“ поверхность, предположительно состоящую из „сросшихся“ нитевидных нанокристаллов.

Таким образом, видно, что характер роста наноструктур в квазиравновесных условиях на подложках GaAs из насыщенных паров фосфора и индия, так же как и в случае „классического“ подхода к росту ННК [5,12,22,23], определяется первоначальным размером каталитических капель золота и может происходить в достаточно широком интервале температур от 540 – 640°C . Для получения вертикальных ННК требуется дальнейшая оптимизация процесса.

3.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

С целью анализа наноструктур, выращенных на подложках GaAs (111)В и (100), были исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) образцов в области фундаментальных мод (200 – 500 см^{-1}). Было обнаружено, что спектры КРС не зависят от конфигурации капель золота, а определяются только температурой и временем роста.

На рис. 5 представлены спектры КРС образцов на подложках GaAs(111)В после роста при температуре 540°C в течение 60 и 10 мин (кривые 1 и 2 соответственно). Кривая 3 — контрольная подложка без

напыления капель золота (отжиг в тех же условиях в течение 60 мин). Спектры измерены в геометрии обратного рассеяния в поляризации $z(x'x')\bar{z}$, в которой активны как продольные, так и поперечные колебания. В спектрах образцов с каплями золота наблюдается уширение и сдвиг полос Ga–As-типа, а также появление новых полос в диапазоне 340 – 390 см^{-1} , соответствующих колебаниям Ga–P-типа [24]. Присутствие в спектрах КРС поперечных колебаний на подложках GaAs(100) может объясняться развитой морфологией поверхности образца, приводящей к нарушению правил отбора.

Таким образом, спектры КРС однозначно свидетельствуют об образовании фазы твердого раствора GaAsP на поверхности GaAs. При этом можно заметить, что соотношение интенсивностей и положение пиков Ga–As- и Ga–P-типов изменяется в зависимости от времени обработки. В начале процесса (рост 10 мин, линия 2) доминирующей является полоса Ga–As-типа, и положения полос соответствуют твердому раствору GaAsP с содержанием фосфора 10–15%. При длительном росте (рост 60 мин, линия 1) состав твердого раствора изменяется и достигает значений $\sim 70\%$ фосфора.

Как следует из фазовых диаграмм тройного соединения Ga–As–Au, при температуре 500 – 600°C каталитическая капля находится в жидком состоянии и представляет собой расплав золота и галлия с небольшим количеством мышьяка. При этом существует несколько эвтектик с различным составом капли. Ввиду плавного подъема температуры в выбранных нами условиях роста, точно контролировать состав капли в каждый отдельный момент времени не представляется возможным. При нагревании до выбранной температуры роста наблюдается эффект незначительного углубления капли в подложку за счет растворения в капле некоторого количества материала подложки, т. е. GaAs. Как было отмечено выше, состав газовой фазы над каплей состоит из фосфора

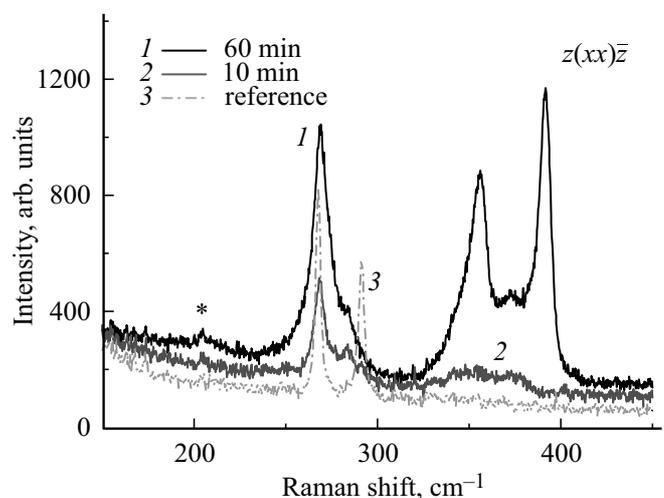


Рис. 5. Спектры КРС образцов после отжига в одном режиме ($T = 540^\circ\text{C}$) в течение 60 (кривая 1), 10 мин (кривая 2) и 60 мин без капель (референсный образец — кривая 3).

и индия. Их поступление в каплю приводит к существенному изменению процессов на границе раздела капля/подложка. Фосфор из источника встраивается в растущую границу, заменяя первоначально присутствующий в капле мышьяк, количество которого ограничено. Таким образом, с течением времени состав НС изменяется в сторону увеличения количества фосфора.

На рис. 6. представлены спектры КРС образцов, полученных на подложках с разной ориентацией. Кривая 1 соответствует подложке GaAs(100), кривая 2 — подложке GaAs(111). Время роста в обоих случаях составляет 60 мин при температуре 640°C. Из рисунка видно, что спектральный состав полос остается неизменным и соответствует 70-процентному твердому раствору GaAs_{0.3}P_{0.7}. При этом можно отметить несколько большую интенсивность спектра от образца на подложке GaAs(100). Твердый раствор GaAs_{1-x}P_x является непрямозонным в области составов $x > 0.5$, поэтому в значительной степени интенсивность сигнала КРС зависит от толщины слоя. В данном случае можно предположить, что при использовании подложек GaAs(100) процесс роста НС происходит с несколько большей скоростью.

Как было указано выше, рост наноструктур осуществлялся из насыщенных паров фосфора и индия. В спектрах КРС можно отметить возможное присутствие слабой полосы на частоте $\sim 225 \text{ см}^{-1}$ (отмечено звездочкой), соответствующей колебаниям In-As-типа, однако ввиду малой интенсивности ее сложно однозначно интерпретировать. Точно так же наличие связей In-P-типа невозможно идентифицировать из спектров КРС ввиду их попадания в область частот колебаний Ga-P-типа. Слабость сигналов, связанных с атомами индия, свидетельствует об их малом количестве в образовавшемся слое, что может быть связано с низким давлением паров In.

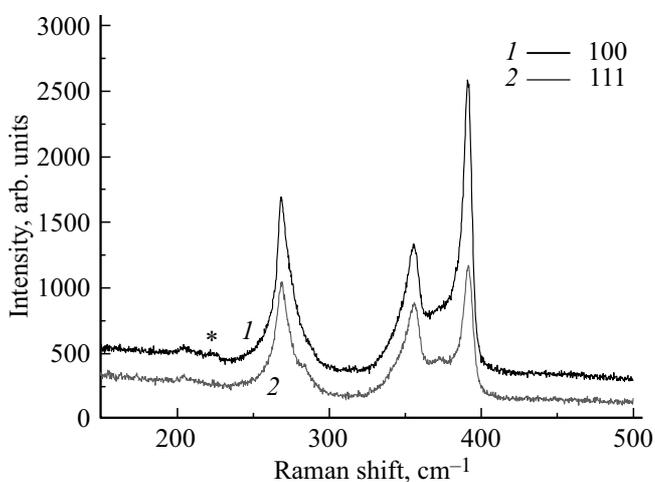


Рис. 6. Спектры КРС образцов с ориентацией подложки (100) — кривая 1, геометрия $z(xy)\bar{z}$ и (111) — кривая 2, геометрия $z(x'x')\bar{z}$. Режим роста: $T = 640^\circ\text{C}$, $t = 60$ мин.

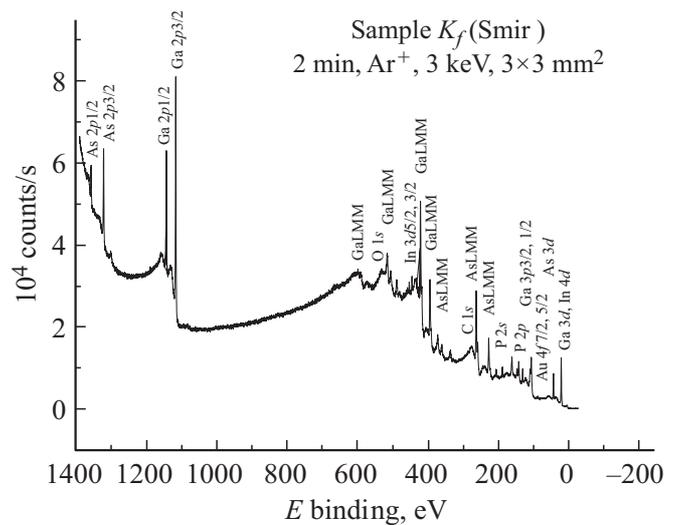


Рис. 7. РФЭС спектр образца, выращенного при $T = 640^\circ\text{C}$.

3.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

На рис. 7 приведен типичный спектр РФЭС образца, полученного при температуре 640°C. В спектре РФЭС помимо сигналов, соответствующих Ga, As и P, можно также наблюдать пики, указывающие на наличие атомов In. Количественный анализ позволяет оценить количество In в 2–3 ат.%. Таким образом, результаты РФЭС измерений подтверждают выводы, сделанные по спектрам КРС о присутствии индия в составе НС в малых количествах.

4. Заключение

Нами впервые продемонстрирована возможность выращивания наноструктур Ga(In)AsP на поверхности GaAs в квазиравновесных условиях из насыщенных паров индия и фосфора в присутствии Au-катализатора по механизму „пар-жидкость-твердое“. Установлено, что формирование наноструктур данным способом, как и в случае других технологических методов, в первую очередь определяется размером каталитических капель золота и температурой процесса. При этом состав эпитаксиальных наноструктур слабо зависит от размера капель катализатора и ориентации подложки GaAs. Основным фактором, влияющим на состав твердого раствора НС, является время роста.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-79-30035). Структурные исследования наноструктурированной поверхности выполнены в рамках гранта РФФИ 18-07-01364. РФЭС измерения выполнялись в ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), поддерживаемом Министерством образования и науки России (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

Список литературы

- [1] R.S. Wagner, W.C. Ellis. Appl. Phys. Lett., **4**, 89 (1964).
- [2] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1974)
- [3] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. Phys. Rev. B, **71**, 205325 (2005).
- [4] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонкин, В.М. Устинов. ФТП, **39**, 587 (2005).
- [5] V.G. Dubrovskii. *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*, (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2014) p. 601.
- [6] E.I. Givargizov, J. Cryst. Growth, **31**, 20 (1975).
- [7] E.I. Givargizov. *Highly Anisotropic Crystals* (Springer, Berlin and Heidelberg, 1987).
- [8] M.T. Robson, R.R. LaPierre. J. Cryst. Growth, **436**, 1 (2016).
- [9] P.K. Mohseni, A.D. Rodrigues, J.C. Galzerani, Y.A. Puser, L.L. Lapierre. J. Appl. Phys., **106**, 124306 (2009).
- [10] V.G. Dubrovskii. J. Cryst. Growth, **440**, 62 (2016).
- [11] F. Glas. Phys. Status Solidi B, **252**, 1897 (2015).
- [12] P. Krogstrup, H.I. Jørgensen, E. Johnson, M.H. Madsen, C.B. Sørensen et al. J. Phys. D, **46**, 313001 (2013).
- [13] M.V. Knyazeva, A.G. Nastovjak, I.G. Neizvestny, N.L. Shwartz. Semiconductors, **49** (1), 60 (2015).
- [14] Я.Е. Гегузин, Ю.С. Кагановский. УФН, **125** (3), 489 (1978).
- [15] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. *Дисперсные системы на поверхности твердых тел. Механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход)* (СПб., Наука, 1996).
- [16] L.B. Karlina, A.S. Vlasov, B.Y. Ber, D.Y. Kazantsev. J. Cryst. Growth, **432**, 133 (2015).
- [17] Ю.П. Хухрянский, В.И. Пантелеев. Неорг. матер., **13**, 785 (1977).
- [18] G.A. Antypas. US patent: US4227962 A
- [19] L.B. Karlina, A.S. Vlasov, B.Y. Ber, D.Yu. Kazanthev, E.P. Marykhina. J. Cryst. Growth, **380**, 138 (2013).
- [20] А.С. Власов, Л.Б. Карлина, Ф.Э. Комисаренко, А.В. Анкудинов. ФТП, **51** (5), 611 (2017).
- [21] М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов* (М., Металлургиздат, 1962).
- [22] И.П. Сошников, О.М. Горбенко, А.О. Голубок, Н.Н. Леденцов. ФТП, **35** (3), 361 (2001).
- [23] Н.В. Сибирев, М.В. Назаренко, Г.Э. Цырлин, Ю.Б. Самсоненко, В.Г. Дубровский. ФТП, **44** (1), 114 (2010).
- [24] O. Pages, J. Souhabi, A.V. Postnikov, A. Chafi. Phys. Rev. B, **80**, 035204 (2009).

Редактор А.Н. Смирнов

Ga(In)AsP–GaAs nanostructure growth at quasiequilibrium conditions

L.B. Karlina¹, A.S. Vlasov¹, I.P. Soshnikov^{1,2,3},
I.P. Smirnova¹, B.Y. Ber¹, A.B. Smirnov¹

¹ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg Academic University

Russian Academy of Sciences,

195220 St. Petersburg, Russia

³ IAI Russian Academy of Sciences,

190103 St. Petersburg, Russia

Abstract The synthesis of nanostructures at quasi-equilibrium conditions in a quasi-closed volume of saturated phosphorus and indium vapor on the GaAs surface in the presence of Au catalysts is revealed by the „vapor-liquid-crystal“ mechanism. The effect of the growth temperature and Au droplet size on the morphology and composition of the synthesized nanostructures is investigated. Experimental data on the formation of Ga(In)AsP nanocrystals on GaAs substrates of different orientations are presented. It is found that the temperature range of nanostructure growth by this method is within 540–640°C with a droplet size from 30 to 120 nm. It is shown that the size of the catalyst droplets significantly affects the morphology and the growth rate of the nanostructures, while their composition depends weakly on both: the size of the droplets and the substrate orientation.