

Самокаталитический рост GaInP-наноструктур на подложках кремния из паровой фазы: выбор состава источника и каталитических капель

© Л.Б. Карлина¹, А.С. Власов¹, Р.В. Левин¹, И.П. Сошников^{1,2,3}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова
Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198095 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: karlin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 26 июня 2025 г.

Принята к публикации 28 июня 2025 г.

Представлены исследования самокаталитического роста наноструктур GaInP на подложках кремния ориентации (111) из насыщенных паров фосфора и индия в квазизамкнутом объеме, направленные на изучение способов управления составом получаемых структур. Исследования колебательных свойств и спектров фотолюминесценции показали, что, выбирая оптимальное сочетание составов источников и каталитических капель, возможно получать GaInP-наноструктуры, излучающие в диапазоне от 1.37 до 1.9 эВ. Установлены различия в морфологии полученных наноструктур в зависимости от условий их формирования.

Ключевые слова: наноструктуры GaInP, самокаталитический рост из паровой фазы, $A^{III}B^V$ на Si.

DOI: 10.61011/FTP.2025.05.61470.7955

1. Введение

Использование тройного твердого раствора GaInP с шириной запрещенной зоны от 1.34 эВ (InP) до 2.24 эВ (GaP) при комнатной температуре нашло широкое применение в многочисленных оптоэлектронных устройствах и солнечной энергетике [1]. Более того, интеграция структур на основе соединений $A^{III}B^V$ с кремнием успешно развивается, поэтому использование GaInP-наноструктур, характеристиками которых можно управлять, меняя соотношение индия и галлия в их составе, является весьма перспективным. Исследование является продолжением серии наших работ по каталитическому росту соединений $A^{III}B^V$ на подложках арсенида галлия и кремния из насыщенных паров индия и фосфора [2].

Получение твердых растворов GaInP в широком диапазоне составов является сложной задачей. В работе [3] использовался метод предварительного затравочного синтеза в растворе (метод синтеза в фазе раствора) для нанопроволок (нитевидных нанокристаллов) из сплава фосфида галлия и индия ($In_xGa_{1-x}P$), соотношение индия и галлия в которых, а следовательно, физическая и электронная структура изменялись во всем диапазоне составов от $x = 0$ до $x = 1$.

С помощью химического осаждения из паровой фазы на одной кремниевой подложке продемонстрированы нанопроволоки из сплава GaInP с содержанием In, плавно изменяющимся от 12 до 73 %, при этом соответствующий пик фотолюминесценции изменяется от 580 до 780 нм. Метод основан на получении градиента состава, достигнутом с помощью определенной техники,

выполняя горизонтальный наклон подложки для достижения температурного градиента.

Известно, что самокаталитический (т.е. без использования дополнительных катализаторов) рост нанокристаллов $A^{III}B^V$ является наиболее многообещающим [4,5]. Используя методы эпитаксии из металлоорганических соединений (MOVPE) и молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE), изменяя температуру роста, соотношение потоков элементов V и III групп и используя введение дополнительных легирующих примесей в процессе роста, удается добиваться изменения состава GaInP нитевидных нанокристаллов (ННК). Однако каждая технология, используемая для роста ННК, имеет свои особенности. В нашем случае такой особенностью является ограниченное количество независимых параметров процесса, которое может быть использовано для изменения характера роста наноструктур. Фактически соотношение давления паров фосфора и индия в нашем случае определяется температурой процесса. Таким образом, существующие теории роста [4,5], предполагающие возможность независимого изменения соотношения элементов V и III групп, не могут быть использованы напрямую для объяснения и прогнозирования состава и процессов, происходящих при росте в квазизамкнутом объеме из насыщенных паров.

В нашей предыдущей работе [2] мы показали возможность получения нанокристаллов твердых растворов GaInP с составом, близким к непрямоугольному. С увеличением содержания индия становится возможным варьировать ширину запрещенной зоны в широком диапазоне.

В настоящей работе представлено продолжение исследований, направленных на возможность управления

составом ННК GaInP за счет использования различных источников паровой фазы и каталитических капель сложного состава. Проведены исследования морфологии полученных структур, их колебательных свойств и фотолюминесценции.

2. Методика эксперимента

В настоящей работе основное внимание было уделено начальному периоду роста нанокристаллов GaInP (НК). Рост производился на подложках монокристаллического кремния, легированных бором, с ориентацией (111) по методике, изложенной ранее в работе [2]. Начальный период подъема температуры в процессе роста составлял 20 мин, после чего, при достижении 560 °С, температура в ростовой камере стабилизировалась на 30 мин. Соотношение потоков паров фосфора и индия соответствовало диаграммам состояния Sn-InP и In-InP [6].

Морфология и состав выращенных НК 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 пар–жидкость–кристалл. Колебательные свойства исследовались методами спектроскопии рамановского рассеяния с использованием одночастотного лазера с длиной волны 532 нм. Спектры рамановского рассеяния измерялись в геометрии обратного рассеяния в поляризации $z(xy)-z$ для подавления сигнала запрещенных акустических колебаний от кремниевой подложки. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при температуре 70 К с оптическим разрешением не хуже 1.5 мкм.

3. Обсуждение результатов

В таблице представлены рассмотренные варианты изменения состава источника и капель катализатора. Были использованы два типа источника: растворы-расплавы In-InP и Sn-InP и два вида катализатора: Ga и Ga-In. Предварительные эксперименты показали, что использование в качестве катализатора капель индия и выбранных источников нецелесообразно в данных температурно-временных условиях процесса, возможно, из-за недостаточного давления паров фосфора.

Варианты сочетания источников и капель катализатора

Катализатор		Источник (раствор-расплав)	
		Sn-InP	In-InP
	Ga	Вариант А	Вариант В
	Ga-In	Вариант С	—

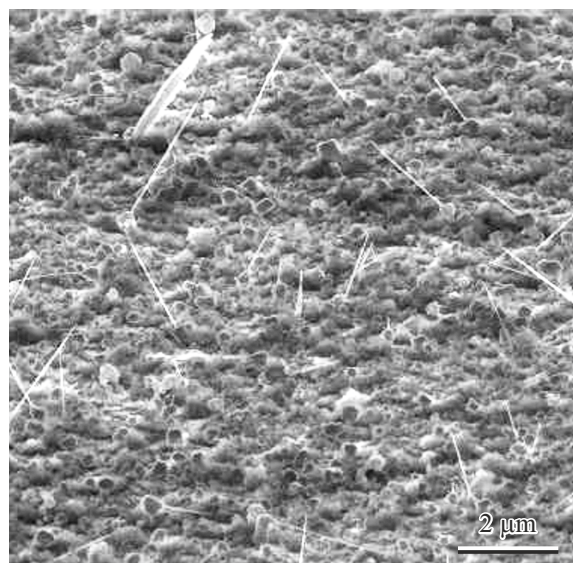


Рис. 1. РЭМ-изображение массива GaInP-наноструктур (вариант А).

Капли катализатора формировались методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-5 из молибденовой лодочки на структуру без подогрева подложки и последующего отжига в атмосфере водорода (10 мин, 400 °С). Капли сложного (Ga-In) состава формировались последовательным напылением слоев металла (In, затем Ga). В таблице представлены возможные варианты комбинации источника и катализатора. При использовании капель катализатора смешанного состава были рассмотрены структуры с различным соотношением компонентов.

При использовании источника In-InP и капель сложного состава рост наноструктур не наблюдается.

Вариант А

В данном случае давление паров фосфора достаточно велико. Соотношение фосфора и индия в паровой фазе способствовало как образованию нуклеационного слоя, так и отдельных наноструктур GaInP. Наблюдается образование нитевидных нанокристаллов на поверхности подслоя (рис. 1) Характерные размеры ННК составляют ~ 20–50 нм в диаметре и от 3 до 7 мкм в длину при плотности ~ 10⁶ шт/см². Подробно процесс роста описан в нашей предыдущей работе [2]. Состав нуклеационного слоя и НК является непрямозонным.

Вариант В

Морфология полученных структур, как и в предыдущих случаях, обнаруживает нуклеационный подслои и НК с характерными размерами ~ 40–100 нм в диаметре и до 500 нм в длину. Как правило, НК ориентированы

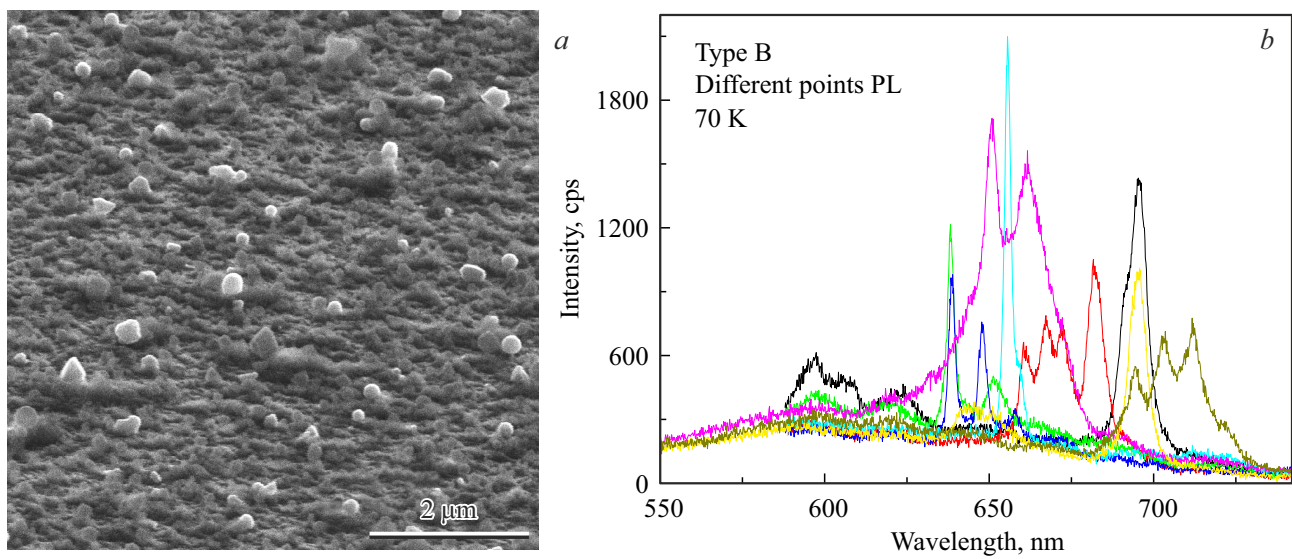


Рис. 2. *a* — РЭМ-изображение массива GaInP-наноструктур (вариант В), *b* — спектры фотолюминесценции, измеренные в разных точках поверхности.

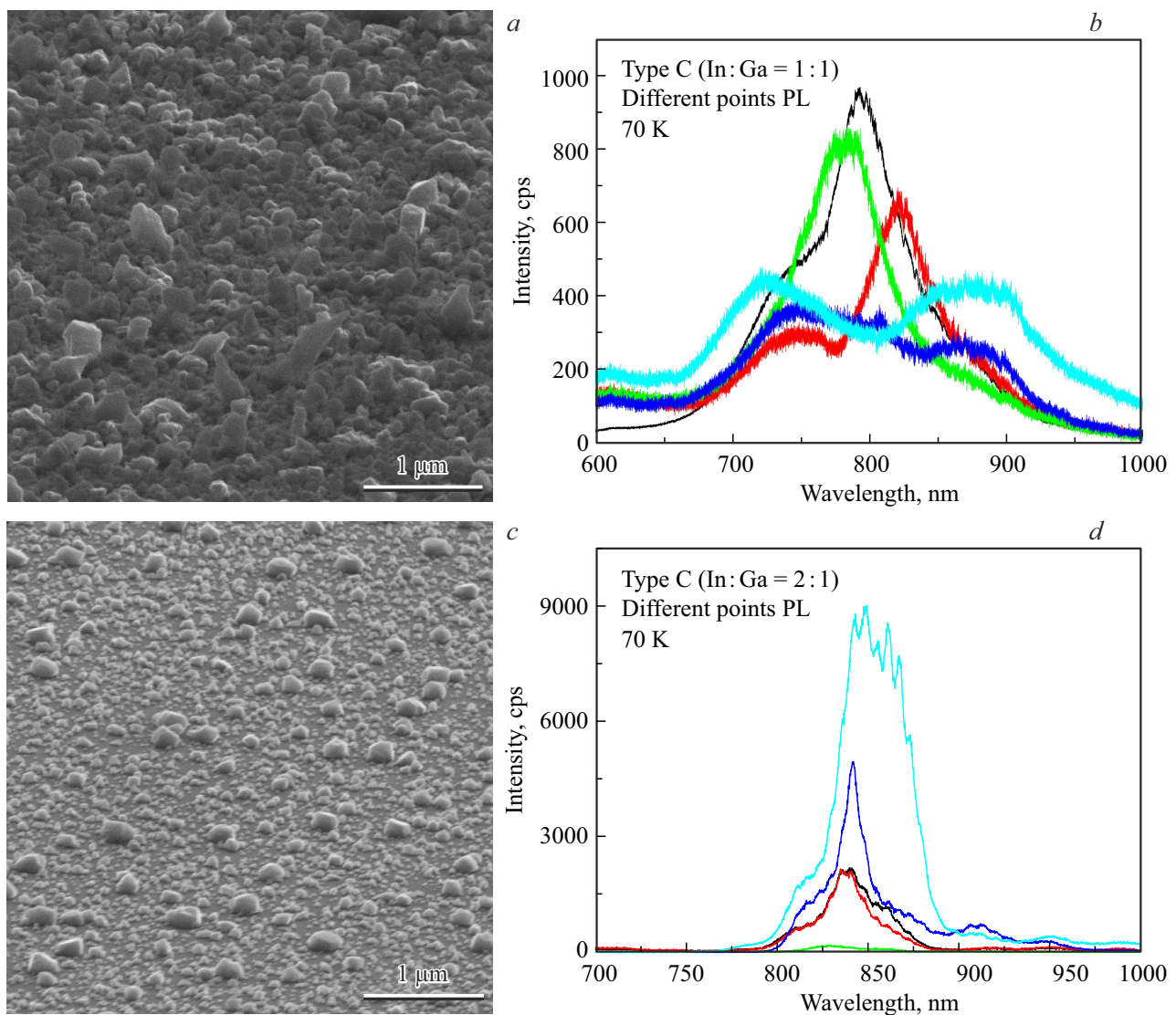


Рис. 3. *a, c* — РЭМ-изображение поверхности (вариант С) и спектры фотолюминесценции наноструктур (*b, d*).

вдоль поверхности образца. На вершинах НК наблюдаются каталитические капли в виде контрастных (ярких) областей.

Ввиду того что нуклеационный подслой соответствует составу, который является непрямозонным, сигнал фотolumинесценции от него отсутствует. В то же время наноструктуры, имеющие существенно большее содержание индия, в большинстве своем являются прямозонными, излучающими в диапазоне 600–720 нм (рис. 2). Можно отметить большой разброс положения максимума ФЛ от разных наноструктур. По всей видимости, состав наноструктур в значительной мере зависит от размера сформированной капли.

Вариант С

В этом случае наблюдается образование на поверхности множественных НК (рис. 3, *a, c*), с огранкой по низко индексным плоскостям. Характерные размеры НК — от 50 до 300 нм. Различное соотношение индия и галлия в капле приводит к изменению морфологии полученных структур. Случайный характер зародышеобразования определяет их значительную дисперсию по размерам. На рис. 3 можно видеть два варианта наноструктур, полученных с использованием каталитических капель смешанного состава. Сверху (*a, b*) состав капель Ga:In составлял приблизительно 1:1, снизу (*c, d*) — 1:2. В первом случае морфология поверхности очень сильно напоминает вариант В, рассмотренный выше, при этом появление индия в каплях катализатора приводит к сдвигу положения максимума фотolumинесценции (рис. 3, *b*). Положение максимума, количество пиков и их ширина также демонстрируют значительную неоднородность, однако в данном случае не приходится говорить об отдельно стоящих наноструктурах прямозонного состава. Фотolumинесценция наблюдается в каждой точке образца. При увеличении концентрации индия в каплях катализатора сигнал ФЛ демонстрирует дальнейшее движение в сторону InP. При этом разброс состава наноструктур заметно снижается: максимум ФЛ во всех точках попадает в область 850 ± 30 нм (рис. 3, *d*).

На рис. 4 представлены характерные спектры рамановского рассеяния. Ввиду того что размер сфокусированного лазерного луча существенно превышает размеры наноструктур, в спектре рассеяния доминирует сигнал от нуклеационного слоя. Только в варианте С, когда плотность наноструктур заметно увеличивается, можно отчетливо наблюдать появление дополнительных колебаний ($310\text{--}315\text{ см}^{-1}$), соответствующих твердому раствору с большим содержанием индия. В спектре присутствуют сигналы от продольных (LO) и поперечных (TO) фононов Ga-P типа (в области частот $360\text{--}400\text{ см}^{-1}$) и смешанного Ga-P+In-P типа ($348\text{--}363\text{ см}^{-1}$).

Несмотря на большую ширину полос, связанную с неоднородностью состава различных наноструктур, можно отметить влияние условий роста на максимальное содержание Ga в составе нуклеационного

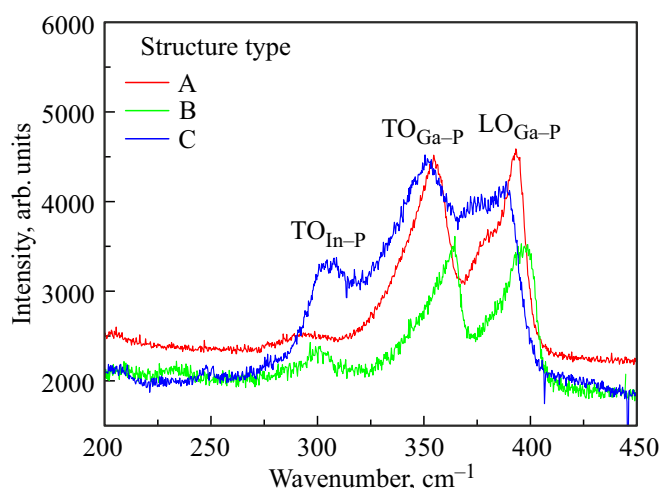


Рис. 4. Характерные спектры рамановского рассеяния структур типа А, В и С.

слоя. Так, при использовании капель Ga и источника Sn-InP средний состав нуклеационного слоя составил $X_{\text{Ga}} \sim 0.8\text{--}0.85$. При добавлении индия в состав зародышевых капель (вариант С) состав нуклеационного слоя ожидаемо уменьшается, в то же самое время появляется сигнал в области частот колебаний In-P типа ($300\text{--}340\text{ см}^{-1}$), что говорит о формировании НК состава, близкого к InP. При использовании капель Ga и источника In-InP средний состав нуклеационного слоя X_{Ga} , наоборот, увеличивается до $X_{\text{Ga}} \sim 0.9$, что может объясняться снижением давления паров фосфора и последовательным формированием нуклеационного слоя и НК, однако детальный анализ начальных процессов роста в данной работе не проводился.

4. Заключение

Было установлено, что выбором оптимальной комбинации источников, капель и условием их формирования можно успешно управлять составом наноструктур при росте из насыщенных паров фосфора и индия на подложках кремния. Исследования показали, что изменение условий роста позволяет получать наноструктуры, излучающие в диапазоне от 1.37 до 1.9 эВ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Boras, X. Yu, H. Liu. J. Semiconductors, **40**, 101301 (2019). DOI: 10.1088/1674-4926/40/10/101301
- [2] Л.Б. Карлина, А.С. Власов, Р.В. Левин, А.В. Малевская, В.В. Забродский, И.П. Сошников. Письма ЖТФ, **51** (9), 45 (2025).

- [3] N. Kornienko, D.D. Whitmore, Yi Yu, S.R. Leone, P. Yang. ACS Nano, **9** (4), 3951 (2015). DOI: 10.1021/nn507335j
- [4] B. Mandl, J. Stangl, E. Hilner, A.A. Zakharov, K. Hillerich, A.W. Dey, L. Samuelson, G. Bauer, K. Deppert, A. Mikkelsen. Nano Lett., **10** (11), 4443 (2010). DOI: 10.1021/nl1022699
- [5] V.G. Dubrovskii, E.D. Leshchenko. Nanomaterials, **12** (10), 169 (2022). DOI: 10.3390/nano12101698
- [6] E. Buehler, K.J. Bachmann. J. Cryst. Growth, **35**, 60 (1976). DOI: 10.1016/0022-0248(76)90244-X

Редактор Г.А. Оганесян

Self-catalytic growth of GaInP nanostructures on silicon substrates from vapor phase: choice of source composition and catalytic droplets

*L.B. Karlina¹, A.S. Vlasov¹, R.V. Levin¹,
I.P. Soshnikov^{1,2,3}*

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² Alferov University,
194021 St. Petersburg, Russia

³ Institute for Analytical Instrumentation,
198095 St. Petersburg, Russia

Abstract The article presents studies of self-catalytic growth of GaInP nanostructures on silicon substrates with orientation (111) from saturated vapors of phosphorus and indium in a quasi-closed volume, aimed at studying the methods of controlling the composition of the obtained structures. Studies of vibrational properties and photoluminescence have shown that by choosing the optimal combination of source and catalytic droplet compositions, it is possible to obtain GaInP nanostructures emitting in the range from 1.37 to 1.9 eV. Differences in the morphology of the obtained nanostructures depending on the conditions of their formation have been established.