

Формирование одиночных и гетероструктурированных нитевидных нанокристаллов на основе твердых растворов $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ на $\text{Si}(111)$

© А.К. Кавеев^{1,2}, В.В. Федоров^{1,3}, Л.Н. Дворецкая^{1,3}, С.В. Федина^{1,3}, И.С. Мухин^{1,3}

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kaveevandreii@yandex.ru

Поступила в Редакцию 10 мая 2023 г.

В окончательной редакции 13 июля 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Исследован рост массивов нитевидных нанокристаллов на основе InAsP на кремниевых подложках. Обнаружено, что в процессе роста формируются две структурных фазы: кубическая структура типа сфалерита и гексагональная структура типа вюрцита. Определены эпитаксиальные соотношения InAsP и Si : $[0001]_{\text{ННК}} \parallel [111]_{\text{Si}}$, $[11\bar{2}0]_{\text{ННК}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{Si}}$. При формировании тонких (< 100 нм) сегментов твердого раствора $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ и сохранении достаточно высокого парциального давления потока As (не менее 50%) выявлено снижение скорости радиального роста и формирование аксиального гетероперехода.

Ключевые слова: InAsP , нитевидные нанокристаллы, молекулярно-лучевая эпитаксия.

DOI: 10.61011/FTP.2023.07.56782.5018C

1. Введение

Одной из проблем, стоящих на пути развития электроники и информационных технологий, является проблема интеграции полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и Si . Интеграция этих соединений позволит совместить возможности кремниевой интегральной технологии и возможности создания оптоэлектронных приборов на базе гетероструктур соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$: оптических сенсоров, линий связи и обработки сигналов [1,2]. Вариантом решения данной проблемы является переход от гетероструктур планарной геометрии к гетероструктурам на основе нитевидных нанокристаллов (ННК) [3]. Привлекательными в данной области являются нитевидные нанокристаллы на основе твердых растворов $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$. Соединение InAs является узкозонным полупроводником ($E_g = 0.35$ эВ) и отличается высокой подвижностью носителей заряда $40\,000\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, а также большим временем жизни неосновных носителей, что обуславливает его широкое применение в СВЧ-транзисторах [4], а также в фотодетекторах ближнего ИК диапазона (1.2–3.6 мкм) [5]. Объектом данного исследования были выбраны эпитаксиальные ННК InAsP и гетероструктурированные ННК на основе InAsP/InAs , формирующиеся по самоиндуцированному механизму, заключающемуся в формировании структур в режиме пар–кристалл [6] без использования капли-катализатора, что благоприятно сказывается на электрофизических свойствах данных соединений, так как формирование ННК по самоиндуцированному механизму исключает встраивание инородного материала (например Au , выступающего в некоторых

случаях в качестве катализатора при росте ННК из капли) в структуру ННК, и при этом исключается формирование глубоких уровней, играющих роль зарядовых ловушек. Однако самоиндуцированный механизм накладывает ограничения на диапазон возможных ростовых параметров и, как следствие, морфологию формируемых массивов ННК.

2. Методика эксперимента

Эпитаксиальные массивы нитевидных нанокристаллов InAsP синтезировались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке Veeco GEN III на подложках $p\text{-Si}(111)$ с разориентацией в 4° в направлении $\langle 11\bar{2} \rangle$. Перед помещением в загрузочную камеру кремниевые подложки очищались по модифицированному методу Ширази [7]. На конечном этапе оксид кремния формировался путем кипячения подложки в аммиачно-перекисном растворе ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}(1:1:3)$). Ростовые температуры измерялись с помощью пирометра и термопары, калиброванной с помощью температуры реконструкционного перехода $\text{Si}(111) 7 \times 7 \leftrightarrow 1 \times 1$ и расположенной в непосредственной близости к подложке. Синтез эпитаксиальных массивов ННК InAsP проводился при одинаковых ростовых условиях (соотношение потоков $(\text{As}_4 + \text{P}_2)/\text{In} = 90$, $T = 450\text{--}460^\circ\text{C}$) и отличался только разным соотношением парциальных давлений As_4/P_2 (1/1 либо 1/3). Морфология синтезированных массивов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп Zeiss

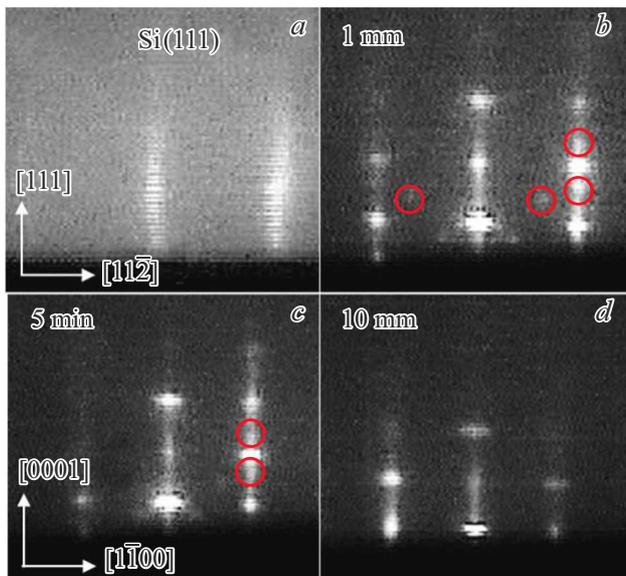


Рис. 1. Картины дифракции быстрых электронов (ДБЭ), снятые перед началом роста (а), через 1 (b), 5 (c) и 10 (d) минут. Красными кружками отмечены рефлексы кубической структуры типа сфалерита. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

SUPRA 25-30-63). Для определения состава твердых растворов использовался метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

3. Результаты

Было продемонстрировано, что на поверхности Si(111), покрытой тонким слоем окисла SiO_x , возмож-

но формирование методом ННК твердых растворов $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ по самоиндуцированному механизму. Центрами зарождения ННК служат дефекты („дыры“) слоя SiO_x , сформированные в процессе предростового термического отжига оксида.

Эволюция картин ДБЭ (рис. 1) показывает, что на начальном этапе роста формируются практически синхронно две структурные фазы: кубическая структура типа сфалерита и гексагональная структура типа вюрцита. На картине дифракции наблюдаются рефлексы двойников кубической фазы, развернутых друг относительно друга на 180° , подробно возникновение этих рефлексов описано в работе [8]. По мере увеличения размера ННК рефлексы сфалерита гаснут и, соответственно, вклад фазы вюрцита возрастает. Малая поверхностная энергия боковой грани $[11\bar{2}0]$ и эффективная диффузия адатомов In по ней способствуют выраженному дальнейшему однонаправленному формированию $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ в виде ННК. Установлено, что все формирующиеся ННК эпитаксиально ориентированы: ось роста ННК $[0001]$ ориентирована вдоль кристаллографического направления подложки Si[111], а азимутальное направление $[11\bar{2}0]$ решетки ННК совпадает с направлением $[1\bar{1}0]$ подложки Si (см. рис. 1).

Для исследования особенностей формирования самоиндуцированных ННК на основе твердых растворов $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ была синтезирована серия образцов, в которых изменялось отношение потоков As_4/P_2 , но при этом сохранялось неизменным отношение суммарного давления молекулярных пучков V группы к In, т.е. $P_{(\text{As}_4+\text{P}_2)}/P_{(\text{In})} = 90$. Так, при равных парциальных давлениях As_4 и P_2 содержание P в формирующихся ННК составляет $\sim 10\%$ (рис. 2, a). Установлено, что при дальнейшем снижении парциального давления молекулярного пучка As_4 снижается скорость аксиального и

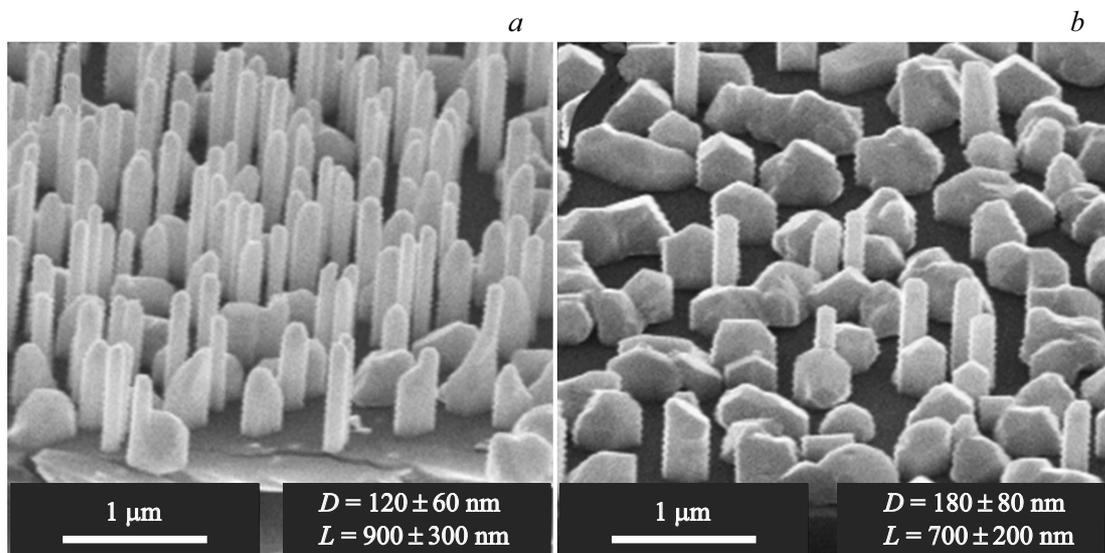


Рис. 2. Изображения СЭМ массивов InAsP ННК, синтезированных при соотношении парциальных давлений молекулярных пучков As_4/P_2 1/1 (a) и 1/3 (b).

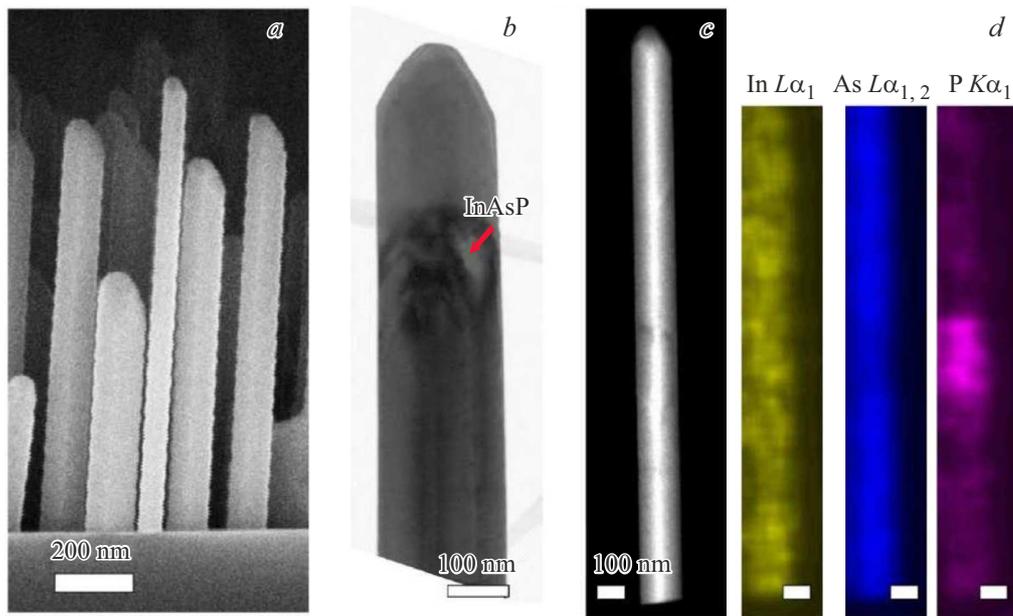


Рис. 3. *a* — СЭМ-изображение скола структуры с массивом аксиально гетероструктурированных ННК; *b* — изображение широкоугольной темнопольной ПЭМ, контраст связан с отличной атомной плотностью в области гетероперехода InAs–InAsP; *c* и *d* — изображение широкоугольной темнопольной ПЭМ и соответствующие карты распределения интенсивности характеристического рентгеновского излучения In, As и P, иллюстрирующие формирование InAsP-сегмента.

увеличивается скорость радиального роста ННК. Достичь концентрации встроенного фосфора 40% удалось при соотношении потоков $As_4/P_2 = 1/3$ (рис. 2, *b*). Так, ННК $InAs_{0.6}P_{0.4}$ имеют в 1.5 раза больший диаметр и в 1.3 раза меньшую высоту по сравнению с ННК $InAs_{0.9}P_{0.1}$ (см. рис. 2, *a*). При этом на порядок снижается поверхностная плотность ННК в эпитаксиальном массиве, и основной объем формируется в виде трехмерных островков (см. рис. 2, *b*). Следует отметить, что в настоящем исследовании удалось достичь более высоких концентраций P в самоиндуцированных ННК твердого раствора InAsP, чем сообщалось ранее в работах [9,10]. Таким образом было установлено, что присутствие потока P_2 неизбежно приводит к радиальному росту, что может препятствовать формированию аксиально-гетероструктурированных ННК.

Также были синтезированы аксиальные гетероструктуры InAsP/InAs (см. рис. 3, изображения сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии) и было выяснено, что при формировании тонких (< 100 нм) сегментов твердого раствора $InAs_{1-x}P_x$ и сохранении достаточно высокого парциального давления потока As можно снизить скорость нежелательного радиального роста и сформировать аксиальный гетеропереход. При этом присутствие потока As ограничивает предельно достижимую концентрацию P как $x = 10\%$. Можно предположить, что противоположная ситуация, позволяющая формировать более протяженные аксиальные сегменты, будет наблюдаться при формировании сегментов InAs в твердых растворах ННК InAsP с малым содержанием фосфора.

4. Заключение

Было выявлено, что при синтезе InAsP ННК формируются две структурных фазы: кубическая структура типа сфалерита и гексагональная структура вюрцита. Также были установлены эпитаксиальные соотношения: $[0001]_{\text{ННК}} \parallel [111]_{\text{Si}}$, $[11\bar{2}0]_{\text{ННК}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{Si}}$. Снижение парциального давления молекулярного пучка As_4 и увеличение парциального давления молекулярного пучка P_2 при синтезе ведет к снижению скорости аксиального и увеличению скорости радиального роста ННК, а также к уменьшению поверхностной плотности ННК. Также были синтезированы гетероструктурированные ННК InAsP/InAs и выявлено, что при формировании тонких сегментов $InAs_{1-x}P_x$ и сохранении высокого парциального давления As можно снизить скорость радиального роста и сформировать аксиальный гетеропереход.

Благодарности

Работы по эпитаксиальному росту массивов InAsP выполнены при поддержке Российского научного фонда № 22-19-00494. Характеризация образцов выполнена при поддержке проекта Министерства науки и высшего образования РФ FSRM-2023-0007.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Yonezu, Y. Furukawa, A. Wakahara. *J. Cryst. Growth*, **310** (23), 4757 (2008). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.07.073
- [2] G. Roelkens, L. Liu, D. Liang, R. Jones, A. Fang, B. Koch, J. Bowers. *Laser Photon. Rev.*, **4** (6), 751 (2010). DOI: 10.1002/lpor.200900033
- [3] T. Mårtensson, C.P.T. Svensson, B.A. Wacaser, M.W. Larsson, W. Seifert, K. Deppert, A. Gustafsson, L.R. Wallenberg, L. Samuelson. *Nano Lett.*, **4** (10), 1987 (2004). DOI: 10.1021/nl0487267
- [4] K. Takase, Y. Ashikawa, G. Zhang, K. Tateno, S. Sasaki. *Sci. Rep.*, **7** (1), 930 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-01080-0
- [5] M. Robson, K.M. Azizur-Rahman, D. Parent, P. Wojdylo, D.A. Thompson, R.R. LaPierre. *Nano Futur.*, **1** (3), 035001 (2017). DOI: 10.1088/2399-1984/aa9015
- [6] В.Г. Дубровский. *Теория формирования эпитаксиальных наноструктур* (М., Физматлит, 2009).
- [7] A. Ishizaka, Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.*, **133** (4), 666 (1986). DOI: 10.1149/1.2108651
- [8] J. Jo, Y. Tchoe, G. Yi, M. Kim. *Sci. Rep.*, **8**, 1694 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-19857-2
- [9] D. Ren, A.C. Farrell, B.S. Williams, D.L. Huffaker. *Nanoscale*, **9** (24), 8220 (2017). DOI: 10.1039/C7NR00948H
- [10] I. Isakov, M. Panfilova, M.J.L. Sourribes, V. Tileli, A.E. Porter, P. A. Warburton. *Nanotechnology*, **24** (8), 085707 (2013). DOI: 10.1088/0957-4484/24/8/085707

Редактор А.Н. Смирнов

Formation of single and heterostructured nanowires based on $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ solid solutions on Si(111)

A.K. Kaveev^{1,2}, V.V. Fedorov^{1,3}, L.N. Dvoretckaya^{1,3}, S.V. Fedina^{1,3}, I.S. Mukhin^{1,3}

¹ Alferov University,
194021 St. Petersburg, Russia

² Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract We study the growth of nanowire arrays based on InAsP on silicon substrates. It was found that during the growth process two structural phases are formed: a cubic structure of the sphalerite type and a hexagonal structure of the wurtzite type. The epitaxial relations between InAsP and Si were determined: $[0001]_{\text{NWS}} \parallel [111]_{\text{Si}}$, $[11\bar{2}0]_{\text{NWS}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{Si}}$. A decrease of the radial growth rate and the formation of an axial heterojunction were revealed with the formation of thin (< 100 nm) segments of the $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ solid solution and maintaining a sufficiently high partial pressure of the As flow (at least 50%).