УДК 621.315.592

# Рост GaInP-наноструктур из паровой фазы на титане

© Р.В. Левин[1], Л.Б. Карлина[1], А.В. Анкудинов[1], А.С. Власов[1], А.А. Караваева[1], И.П. Сошников[1,2,3], М.З. Шварц[1]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский 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: lev.vpegroup@mail.ioffe.ru

*Поступила в Редакцию 5 мая 2026 г.*
*В окончательной редакции 29 августа 2026 г.*
*Принята к публикации 30 августа 2026 г.*

Представлены результаты сравнительного исследования самокаталитического роста наноструктур твердых растворов GaInP на подложке Si(111) без пленки титана и с пленкой толщиной 150 нм, напыленной на поверхность подложки. Рост осуществлялся из насыщенных паров фосфора и индия в квазизамкнутом объеме. Исследования методом рамановской спектроскопии показали, что в одинаковых температурно-временны́х условиях на поверхности титана наблюдается более эффективное встраивание индия в наноструктуры. В спектрах отражения наноструктур, выращенных на слое титана, наблюдается сдвиг края поглощения в область 900–1000 нм, что также указывает на высокую плотность наноструктур, близких по составу к InP.

**Ключевые слова:** наноструктуры GaInP, самокаталитический рост из паровой фазы, титан.

DOI: 10.61011/FTP.2026.10.64209.9734

## 1. Введение

Одной из приоритетных задач современной оптоэлектроники является создание гибких, надежных и доступных оптоэлектронных устройств. Использование титановой фольги или пленки в качестве подложки обеспечивает ряд преимуществ: возможность создавать гибкие и легкие солнечные батареи, светодиоды и датчики для носимой электроники и беспилотных систем, а также расширяет возможности для их использования в космической отрасли. Титановая подложка может быть значительно дешевле монокристаллической полупроводниковой пластины и обладает необходимой гибкостью.

Несмотря на то что первые сообщения о возможности роста $A^{III}B^{V}$ на поверхности Ti появились в 1982 году [1], использование металлических поверхностей не является широко распространенным. Несмотря на все усилия, при росте планарных структур сохраняется зернистая структура материала, что снижает качество структур [2,3]. Более перспективным представляется использование металлических поверхностей для роста наноструктур (НС), так как открывает возможности для получения гибких приборов [4]. В работе [5] наноструктуры CaAs выращивались с использованием металлорганической газофазной эпитаксии (MOVPE) и каталитических капель галлия или золота. Авторы наблюдали формирование полупроводниковых кристаллитов, покрывающих поверхность металла (Ti, Ni и Al) и высказали предположение, что на металлической поверхности рост происходит по механизму пар–жидкость–кристалл или пар–кристалл–кристалл. Одним из преимуществ роста на металлической поверхности может являться отсутствие необходимости изготовления тыльного контакта к наноструктурам, который формируется автоматически. Можно отметить наличие интереса к выращиванию нитридных НС, в частности GaN, на поверхности титана ввиду того, что в процессе нагрева в потоке V группы происходит образование нитрида титана, который является точкой зародышеобразования для нанопроволок [6]. Использование напыленных на подложку, например Si, металлических слоев равноценно использованию металлической фольги [7]. В данной работе авторы показали, что практически вертикальные и относительно плотные системы GaN-нанопроволок могут быть выращены как на титановой фольге, так и на титановой пленке, а для успешного роста необходима процедура предварительной нитридизации. Также есть экспериментальные свидетельства образования различного вида соединений Ti–Ga и Ti–As, то есть при взаимодействии поверхности GaAs с Ti появляется возможность влиять на процесс десорбции As из подложки [8].

Таким образом, титан может выступать в качестве металлического зародышевого слоя или буфера, способствуя образованию наноструктур или формированию стабильных интерфейсов с низким содержанием дефектов. Следует отметить, что титан активно взаимодействует с элементами V группы, образуя стабильные фазы металл–фосфор, мышьяк или азот. В известной нам литературе сведения о выращивании НС GaInP-твердых растворов на пленках или фольге титана отсутствуют.

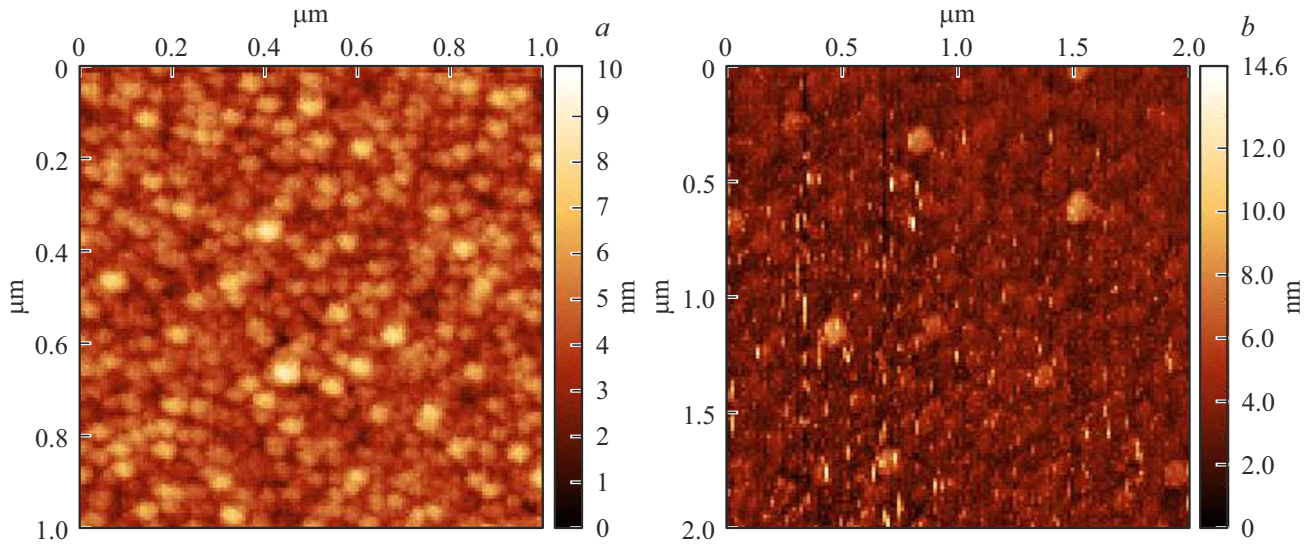


**Рис. 1.** АСМ-изображения поверхности титана на подложке Si до ($a$) и после ($b$) отжига.

Ранее нами был исследован самокаталитичекий рост GaInP НС из паровой фазы на подложках кремния [9,10]. Особенностью разработанного нами метода роста является использование оборудования на основе диффузионной печи с применением специальной ячейки-испарителя с растворами–расплавами Sn–InP и In–InP, находящимися в квазизамкнутом объеме внутри ростовой камеры. Существенным преимуществом нашего метода является простота и дешевизна оборудования. В настоящей работе представлено продолжение исследований по самокаталитическому росту GaInP НС на слоях титана. Такая структура была выбрана в качестве модели для изучения роли титана при формировании GaInP НС на металлических поверхностях. Цель данной работы — комплексное изучение характеристик GaInP НС, выращенных непосредственно на поверхности титанового слоя, разработанным нами методом.

## 2. Образцы и методы исследования

Предварительно на подложке Si(111) методом магнетронного напыления наносились слои титана толщиной 150 нанометров. Затем на поверхность этих пленок напыляли пленки галлия методом резистивного испарения в вакууме. Каталитические капли формировались путем предварительного отжига в атмосфере водорода при температуре 400 °C. Рост наноструктур осуществлялся в кварцевом реакторе в атмосфере водорода при температуре $580 \pm 5$ °C в течение 30 мин. Использовались источники In–InP или Sn–InP. Далее представлен сравнительный анализ роста НС из источника In–InP на разных подложках. Слои, выращенные из расплава Sn–InP, использовались для сравнения. Более подробно условия экспериментов изложены в наших предыдущих работах [9,10].

Морфология и состав выращенных НС исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) SUPRA 25 Carl Zeiss, оборудованного приставкой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии Ultim Oxford Instruments. Измерения методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводились на установке NT-MDT Integra Aura. Использовались контактные кантилеверы модели CSG30 с умеренной жесткостью балки. Спектры полного отражения измерялись с использованием интегрирующей сферы, позволяющей собирать рассеянное от поверхности наноструктур излучение. Колебательные свойства исследовались с помощью спектроскопии рамановского рассеяния с использованием одночастотного лазера с длиной волны 532 нм. Спектры измерялись в геометрии обратного рассеяния.

## 3. Обсуждение результатов

Известно, что самокаталитический рост соединений $A^{III}B^{V}$ зависит от многих факторов, в том числе от состояния подложки. Используя метод АСМ, были проведены измерения шероховатости поверхности титана, полученного магнетронным напылением для пленок толщиной 150 нм. Величина среднеквадратичной шероховатости (RMS) оказалась в пределах 1.21–1.46 нм для слоев Ti, напыленных на поверхность подложки Si (рис. 1, $a$). После температурного отжига (условия аналогичны режиму отжига капель Ga) шероховатость сохранилась в тех же пределах и составила 0.88–2.24 нм (рис. 1, $b$), что в несколько раз выше типичных значений для подложек кремния с естественным окислом, для которого RMS поверхности составляет $\sim 0.4$ нм [11]. Кроме того, можно отметить появление на поверхности титана небольших выступов нанометрового размера,

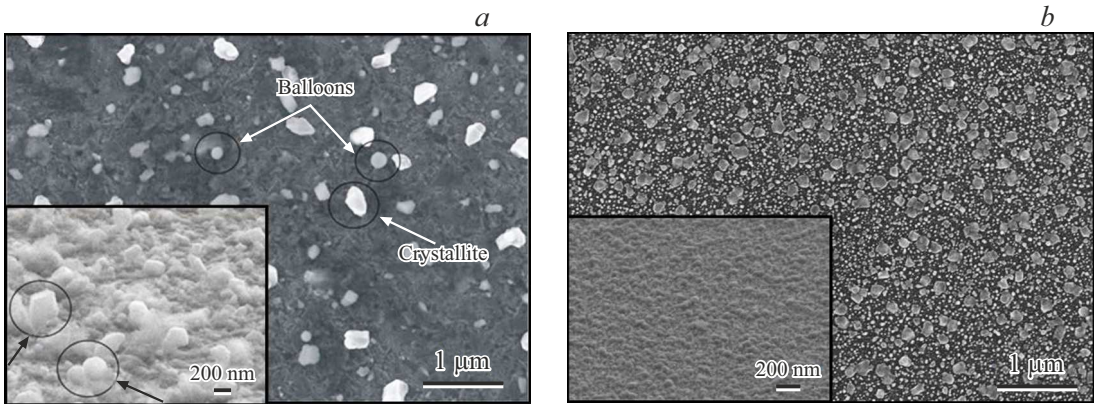


**Рис. 2.** РЭМ-изображения массива GaInP-наноструктур, выращенных на подложке Si (*a*) и на поверхности Ti/Si (*b*) (источник In–InP). Размер области сканирования составляет $\sim 4.5 \times 6$ мкм. На вставках показаны снимки под углом 45°.

которые в результате вертикального сканирования выглядят на рисунке как узкие полоски.

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения образцов НС, выращенных на поверхности Si (рис. 2, *a*) и Ti/Si (рис. 2, *b*). Кристаллиты, выросшие на поверхности кремния, имеют огранку, размеры от 100 до 300 нм и плотность $7 \cdot 10^7$ см$^{-2}$. Состав таких кристаллитов соответствует $In_xGa_{1-x}P$, где $x_{In} \sim 0.15–0.2$. Также наблюдаются мелкие кристаллиты с размерами $< 50$ нм и плотностью от $1 \cdot 10^9$ см$^{-2}$ до $1 \cdot 10^8$ см$^{-2}$. Состав таких кристаллитов оценивается как $x_{In} < 0.1$. Кроме того, наблюдаются сросшиеся наноструктуры с каталитическими каплями до 180 нм на вершине, которые, по-видимому, содержат недостаточное количество фосфора. Наши предыдущие исследования показали, что образование НС, содержащих In, происходит, но концентрация их оказывается мала. Преимущественно происходит образование структур, близких по составу к GaP [10]. Для структур, выросших на титане, наблюдается несколько иная картина. Кристаллиты размером до 200 нм имеют четкую огранку, у более мелких, до 50 нм, огранка не прослеживается, как не прослеживается и наличие структур шарообразного вида. Определение состава этих образований затруднено из-за высокой плотности НС: при определении состава происходит захват сигнала от объектов обоих типов, что снижает точность. Плотность крупных кристаллитов составляет $\sim 5 \cdot 10^8$ см$^{-2}$, мелких — $10^9$ см$^{-2}$.

Состав крупных кристаллитов можно приблизительно оценить как $x_{In} \sim 0.1–0.3$. Каталитические капли на поверхности выросших наноструктур наблюдаются в обоих случаях, что дает основание предполагать реализацию механизма роста как пар–жидкость–кристалл.

На рис. 3 представлены характерные спектры рамановского рассеяния структур, выращенных на кремнии и пленке титана. Следует отметить, что в случае использования источника In–InP оба образца одновременно помещались в ростовую камеру, что позволило обеспечить одинаковые условия роста, исключив влияние приборных флуктуаций, т. е. синхронное изменение потоков индия и фосфора, а также температурно-временно́й режим. Выбор источника In–InP, был обусловлен необходимостью исключить возможное дополнительное влияние на формирование наноструктур атомов олова из источника. Для выделения спектров НС спектры были очищены от вкладов подложки (Si или Ti/Si соответственно) путем вычитания. В спектре образца НС Si (линия *1*) присутствуют 2 колебания, соответствующие продольным и поперечным колебаниям GaP-типа. Колебаний InP-типа не видно, а частота продольных колебаний составляет $\sim 399$ см$^{-1}$, что близко к значениям объемного GaP (402 см$^{-1}$). Сдвиг частоты, скорее всего, обусловлен как размерными эффектами, характерными для наноструктур, так и возможным встраиванием In в минимальных концентрациях. Аналогичный по модо-

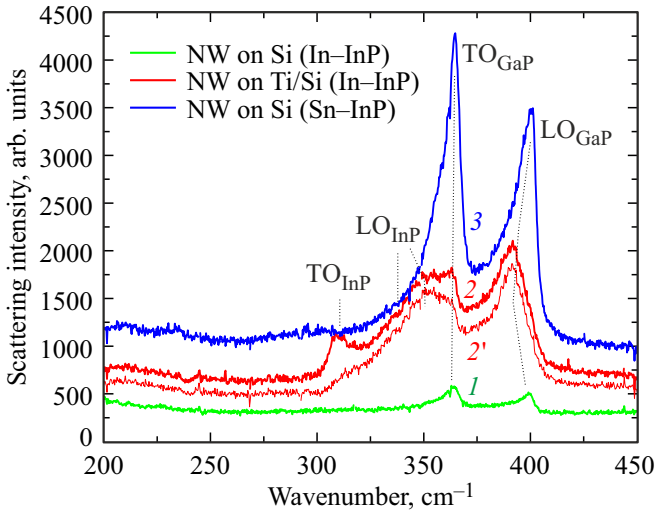


**Рис. 3.** Характерные спектры рамановского рассеяния структур на поверхности Si (источник In–InP) — линия *1*, на поверхности Ti/Si (источник In–InP) — линия *2*, на поверхности Si (источник Sn–InP) — линия *3*.

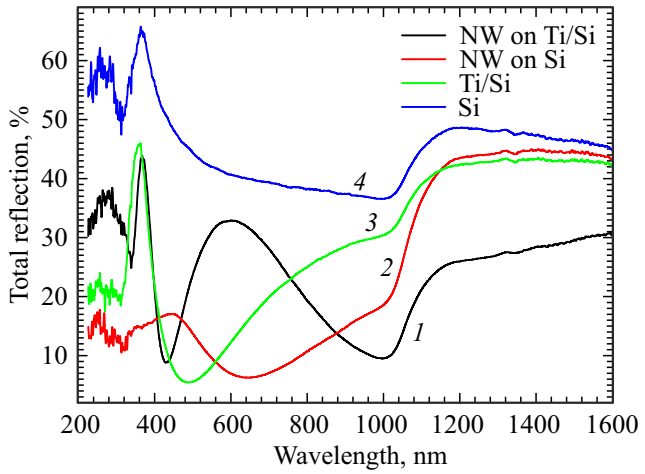


**Рис. 4.** Спектры оптического отражения наноструктур, выращенных на подложках Ti/Si (линия *1*) и Si (линия *2*). Линии *3, 4* — спектры отражения от поверхности подложек Ti/Si и Si соответственно, измеренные в одинаковых условиях.

вому составу спектр наблюдается для образца НС Si, выращенного из источника Sn–InP (линия *4*). Данный источник обеспечивает более высокое давление паров фосфора [12], что приводит к большей плотности НС. Для непрямозонных НС, в которых глубина поглощения света существенно превышает размеры НС, можно предположить близкую к линейной зависимость интенсивности сигнала рассеяния от объема материала (плотность, средний объем НС). Таким образом, мы видим, что при росте на поверхности Si встраивание индия в НС идет медленнее, а избыточный индий, возможно, собирается в капли (рис. 2, *a*). При росте на поверхности титана наблюдается сдвиг полосы продольных колебаний GaP-типа до 392 $см^{-1}$ (линии *2, 2′*), что может соответствовать твердому раствору состава $x_{In} \sim 0.2 \pm 0.05$ [13]. Кроме того, в спектре явно присутствуют дополнительные колебания InP-типа с частотой $\sim 305–310$ и $\sim 340\,см^{-1}$. Интенсивность колебания $305–310\,см^{-1}$ в отличие от остальных полос (см. линии *2* и *2′* на рис. 3) очень сильно неравномерна по площади образца, что свидетельствует об очаговом образовании НС, близких по составу к InP.

Из сравнения интенсивности спектров НС можно предположить, что скорость образования кристаллитов на титане больше, по сравнению с НС, выращенными на кремнии в одинаковых условиях. Известно активное взаимодействие титана с индием и фосфором в широком температурном диапазоне [14,15], поэтому можно предположить дополнительное образование центров кристаллизации в результате взаимодействия индия, галлия и (или) фосфора со слоем титана на начальном этапе роста. Такое взаимодействие может изменять состав каталитической капли, который в свою очередь зависит от ее первоначального размера.

На рис. 4 показаны спектры полного отражения наноструктур на подложках Si и Ti/Si (линии *1, 2*). Для сравнения представлены спектры отражения подложек Si и Ti/Si без наноструктур (линии *3, 4*). Образец НС-Si выращен из источника Sn–InP, так как, по данным рамановского рассеяния, основной состав НС слабо меняется при смене источника, однако существенно увеличивается количество полупроводникового материла. В результате его кривая отражения имеет более выраженный характер (кривая отражения образца НС-Si, выращенного с использованием источника In–InP, гораздо ближе к подложке Si). В образце НС-Si наблюдается плавный подъем коэффициента отражения вблизи $\sim 600$ нм, что соответствует фосфиду галлия с возможным содержанием индия на уровне 10–20 %. В образце НС-Ti край поглощения выражен гораздо ярче и начинается в диапазоне 990–1000 нм, что говорит об образовании InP НС. Интенсивность отражения показывает значительное количество таких кластеров.

## 4. Заключение

Установлено, что метод выращивания GaInP-наноструктур из насыщенных паров индия и фосфора в квазизамкнутом объеме может успешно применяться для их выращивания на металлических пленках, в частности титане.

Исследования показали, что рост на поверхности титана, по сравнению с поверхностью кремния, обеспечивает увеличение скорости образования наноструктур и увеличение концентрации индия при одинаковых условиях роста.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

[1] R.P. Gale, J.C.C. Fan, G.W. Turner and R.L. Chapman. *Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, 1157 (1982).
[2] G. Radhakrishnan, K. Kim, R. Droopad, A. Goyal. Sci. Rep., **14**, 10116 (2024). DOI: 10.1038/s41598-024-59686-0
[3] R. Kapadia, Z. Chen, J.S. Leu, A. Javey. *EECS Department, University of California, Berkeley*, (2015). Technical Report No. UCB/EECS-2015-226 (PhD Thesis).
[4] X. Liu, Y.-Z. Long, L. Liao, X. Duan, Z. Fan. ACS Nano, **6** (3), 1888 (2012). DOI: 10.1021/nn204848r
[5] G. Statkutė. *Growth of GaAs nanowires on* Au, Au/Pd, Ag, Ni, Ga, Cu, Al, Ti *metal films Materials Science*. https://arxiv.org/pdf/0811.4248/ DOI: 10.48550/arXiv.0811.4248
[6] M.M. Rozhavskaya, S.I. Troshkov, E.Yu. Lundina, A.N. Smirnov, V.Yu. Davydov, W.V. Lundin. J. Phys.: Conf. Ser., **572**, 012030 (2014). DOI: 10.1088/1742-6596/572/1/012030

[7] K. Mudiyanselage, K. Katsiev, H. Idriss. J. Cryst. Growth, **547** (1), 125818 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125818
[8] B. Meunier, R. Bachelet, G. Grenet, C. Botella, P. Regreny, L. Largeau, J. Penuelas, G. Saint-Girons. J. Cryst. Growth, **433**, 139 (2016). DOI:10.1016/j.jcrysgro.2015.10.013
[9] Л.Б. Карлина, А.С. Власов, Р.В. Левин, А.В. Малевская, В.В. Забродский, И.П. Сошников. Письма ЖТФ, **51** (9), 45 (2025). DOI: 10.61011/PJTF.2025.09.60233.20194
[10] Л.Б. Карлина, А.С. Власов, Р.В. Левин, И.П. Сошников. ФТП, **59** (5), 265 (2025). DOI: 10.61011/FTP.2025.05.61470.7955
[11] S.L. Tan, Y. Genuist, M.I. Hertog, E. Bellet-Amalric, H. Mariette, N.T. Pelekanos. Nanotechnology, **28**, 255602 (2017). DOI: 10.1088/1361-6528/aa7169
[12] A.S. Vlasov, L.B. Karlina, B.Y. 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: http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103232
[13] N. Kornienko, D.D. Whitmore, Y. Yu, S.R. Leone, P. Yang. ACS Nano, **9** (4), 3951 (2015). https://doi.org/10.1021/nn507335j
[14] E. Ghegin, Ph. Rodriguez, J.L. Labar, M. Menyhard, S. Favier, I. Sagnes, F. Nemouchi. J. Appl. Phys., **121**, 245311 (2017). https://doi.org/10.1063/1.4990427
[15] M.B. Takeyama, A. Noya, T.H. Hasegawa. Jpn. J. Appl. Phys., **38** (2B), 1115 (1999). DOI:10.1143/JJAP.38.1115

*Редактор Г.А. Оганесян*

## GaInP on titanium nanostructures growth from vapor phase

*R.V. Levin*[1], *L.B. Karlina*[1], *A.V. Ankudinov*[1], *A.S. Vlasov*[1], *A.A. Karavaeva*[1], *I.P. Soshnikov*[1,2,3], *M.Z. Shvarts*[1]

[1] Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
[2] Alferov University,
194021 St. Petersburg, Russia
[3] IAI RAS,
198095 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The results of a comparative study of the self-catalytic growth of GaInP nanostructures on a Si(111) substrate and a 150-nm-thick titanium film deposited on the substrate surface are presented. The growth was achieved from saturated phosphorus and indium vapors in a quasi-confined volume. Raman spectroscopy studies showed that, under identical temperature and time conditions, more efficient indium incorporation into the nanostructures is observed on the titanium surface. The reflectance spectra of nanostructures grown on the titanium layer show a shift in the absorption edge to the 900–1000 nm range, which also indicates a high concentration of NSs with a composition close to InP.