

Влияние состава источника на планарный рост нитевидных наноструктур при каталитическом росте в квазизамкнутом объеме

© Л.Б. Карлина¹, А.С. Власов¹, И.П. Смирнова¹, Б.Я. Бер¹, Д.Ю. Казанцев¹,
М.В. Токарев¹, И.П. Сошников^{1,2,3}

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

² Академический университет Российской академии наук им. Ж.И. Алферова,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Институт аналитического приборостроения,
198095 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: karlina@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 5 июля 2022 г.

В окончательной редакции 17 ноября 2022 г.

Принята к публикации 22 ноября 2022 г.

Впервые продемонстрирована возможность управления составом латеральных нитевидных наноструктур при использовании метода роста в квазиравновесных условиях в квазизамкнутом объеме из паров индия, фосфора и мышьяка с использованием Au-катализатора по механизму „пар–жидкость–твердое тело“. Экспериментально показано, что дополнительное присутствие мышьяка в источнике индий–фосфор приводит к коалесценции каталитических капель золота на начальном этапе роста, что определяет дальнейшую морфологию и кинетику роста наноструктур. Обнаружено дополнительное образование наноструктур фосфида индия с составом, отличным от состава основных нитевидных наноструктур. Результаты проведенных исследований значительно расширяют возможности разработанного нами метода получения латеральных нитевидных наноструктур на подложках арсенида галлия.

Ключевые слова: планарные нитевидные нанокристаллы InGaAsP , механизм роста „пар–жидкость–твердое тело“, спектроскопия комбинационного рассеяния, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/FTP.2022.11.54259.3885

1. Введение

В последнее время наряду с интенсивным изучением вертикальных нитевидных нанокристаллических структур (ННК) полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ растет интерес к исследованию планарных (латеральных) нанопроволок, которые могут обеспечить совместимость с планарной технологией как на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, так и кремния. Эти латеральные наноструктуры могут использоваться для различных приборов, включая солнечные элементы, оптоэлектронные преобразователи, полевые транзисторы [1–4].

Исследованию кинетики роста нитевидных наноструктур различными методами посвящено большое количество работ, но полученные результаты описывают в основном закономерности формирования вертикальных наноструктур. Известно, что потоки элементов V группы (мышьяк и фосфор) и их соотношения активно влияют не только на структуру растущих слоев, но и на скорость их роста. Существует теоретическая модель роста наноструктур, учитывающая влияние потоков мышьяка и фосфора на скорость и структуру вертикальных ННК [5].

Для успешного применения ННК на практике необходим прогнозируемый состав структуры, морфологии и скорости выращиваемых слоев. Попытка построить модель роста вертикальных нанопроволок для системы $\text{III} - \text{P}_{1-x}\text{As}_x$ при использовании золота в качестве

катализатора была предпринята в работе [6]. Разработанные термодинамический и кинетический подходы позволили определить четкие пути для необходимого композиционного контроля нанопроволок на основе $\text{III} - \text{P}_{1-x}\text{As}_x$ с возможным расширением на другие системы материалов.

Рост латеральных ННК имеет существенные особенности. Прежде всего эти структуры эпитаксиально связаны с подложкой, а состав каталитических капель формируется в том числе и в результате подрастворения подложки. В работах [7,8] проанализирована кинетика и механизм роста латеральных наноструктур и показано, что скорость роста планарных нитевидных нанокристаллов может лимитироваться либо эффектом Гиббса–Томсона (при малых размерах капли катализатора), либо диффузией адатомов с поверхности подложки (при увеличении радиуса кристалла). Рассматриваемая модель [7] предполагает большой разброс длин ННК (скорости роста), обусловленный влиянием следующих факторов:

- 1) вариация времени инкубации до зарождения ННК,
- 2) варьирование времени окончания роста различных ННК, вызванное пространственной неоднородностью потока пара,
- 3) стохастичность процесса роста.

При этом скорость роста планарных ННК определяется конкуренцией между эффектами Гиббса–Томсона в капле и поверхностной диффузией, что и приводит

к немонотонной зависимости длины ННК от радиуса. Механизмы диффузионного роста планарных ННК отличаются от таковых для вертикальных, что приводит к различию в степенных показателях зависимости скорости роста от радиуса [7,8].

Стоит особо отметить, что в процессе отжига золотые капли могут углубляться в поверхность подложки, а „выход“ из этого углубления является временем инкубации. Вариация времени инкубации до зарождения ННК является основной причиной различной скорости роста. Инкубационному процессу предшествует процесс образования каталитических капель, если мы используем напыленные слои золота, которые в начальной стадии процесса роста образуют эти самые каталитические капли. Известно, что в ряде случаев происходит коалесценция этих капель, ведущая к еще более неоднородному их распределению по размерам [9].

Таким образом, существующие модели не в полной мере учитывают все процессы, происходящие при росте латеральных ННК по механизму „пар–жидкость–твердое тело“, в связи с чем необходимо иметь дополнительные экспериментальные данные относительно условий образования каталитических капель и состава выросших ННК, обусловленные изменением состава паровой фазы. Ранее нами было показано успешное применение латеральных ННК в качестве антиотражающих покрытий для приборов на основе арсенида галлия из источника Sn–InP [10].

Получение латеральных наноструктур способом, предложенным нами, основан на каталитическом росте по механизму пар–жидкость–кристалл из источников Sn–InP или In–InP с использованием в качестве катализатора капель золота [10]. В этом случае состав каталитической капли включает в себя элементы Au–Ga–In–P–As. При этом содержание мышьяка и галлия в каталитической капле, из которой происходит рост, определяется балансом между поступлением As и Ga в каплю катализатора (Au) за счет растворения подложки и десорбцией атомов Ga и As с ее поверхности. Таким образом, состав полученных ННК определяется температурой и временем процесса.

Настоящая работа направлена на выявление возможностей управления составом ННК путем изменения состава паровой фазы и представляет собой экспериментальное исследование влияния мышьяка и фосфора в составе источника на кинетику образования каталитических капель, рост латеральных ННК и их состав. Основной задачей являлось получение ННК различного состава при использовании разработанного нами каталитического метода роста в квазиравновесных условиях.

2. Методика эксперимента

В качестве подложек использовались полированные пластины GaAs (100) „epi-ready“ качества. Первоначальное осаждение пленок Au (катализатора) осуществлялось методом магнетронного распыления. Рост латеральных структур осуществлялся в кварцевом реакторе

с графитовой кассетой в атмосфере водорода. Конструкция реактора содержит специальные графитовые ячейки-испарители с раствором-расплавом InP в Sn. Пары индия и фосфора через отверстие в нижней части ячейки направлялись на образцы, расположенные непосредственно под испарительными ячейками (квази-замкнутый объем). Более подробно методика описана нами в работе [10].

Существенным отличием данных экспериментов от представленного ранее является изменение состава источника Sn–In–P, в который было добавлено некоторое количество InAs в виде насыщенного раствора-расплава In–InAs в различных соотношениях (от 20 до 35 вес% *n*-As). Измерения состава источника показали, что содержание индия в расплаве практически не меняется, иными словами, изменение концентрации компонентов V группы не влияет на растворимость индия в олове. Таким способом изменялся состав паровой фазы и соотношение мышьяка и фосфора в ней, что давало возможность дополнительного управления составом растущих наноструктур. В данном исследовании подложка GaAs находилась под источником с самого начала процесса. После достижения заданной температуры процесса подложка оставалась под источником в течение определенного времени, после чего выводилась из зоны роста.

Химический состав источника до и после выращивания определялся методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа с использованием микроанализатора Camebax (CAMECA, Франция), оснащенного волновым дисперсионным анализатором. Количественный анализ проводился с использованием программного обеспечения микроанализатора. Исследование состава источника позволило определить соотношение потоков элементов V/III как $\sim 8-10/1$.

Исследование поверхностной морфологии полученных образцов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Carl Zeiss SUPRA25, оборудованном приставкой энергодисперсионного анализа Ultim. Элементный состав выращенных латеральных наноструктур на поверхности GaAs определялся методом энергодисперсионного анализа (EDX) в режимах plan view и в изометрии при ускоряющем напряжении электронного пучка 10.5 кВ.

Спектры рамановского рассеяния света были получены в геометрии обратного рассеяния в поляризации $z(xy)z$ на установке со спектральным разрешением не хуже 1 см^{-1} . Для возбуждения использовался одночастотный непрерывный лазер с длиной волны 532 нм.

Спектры фотолюминесценции измерялись на той же спектральной установке через объектив с увеличением $80\times$ для обеспечения высокого пространственного разрешения.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены типичные электронно-микроскопические изображения поверхности выращенных латеральных структур. Каталитические капли на подложке

GaAs(100) формировались путем напыления слоя Au толщиной 5 нм магнетронным напылением с последующим отжигом при температуре 400°C в течение 3 мин и имели диаметр от 40 до 120 нм. В дальнейшем полученная пластина разделялась на две части. Одна часть являлась контрольным образцом и рост латеральных наноструктур осуществлялся из насыщенного раствора-расплава Sn–In–P. Состав паровой фазы для второй половины подложки содержал дополнительное количество мышьяка. Таким образом, образцы ННК были получены в одинаковых температурно-временных условиях, с первоначально одинаковыми каталитическими каплями Au, но с различным составом источника (на рис. 1, *a* — источник Sn–In–P, *b* — Sn–In–P–As).

Количество мышьяка в источнике было меньше или равно количеству фосфора и составляло после проведения процесса выращивания ННК десятые доли атомных процентов. Также был проанализирован состав каталитических капель после процесса роста. Исследования показали, что капли включают Au–Ga–In–As–P в различных соотношениях. Концентрация галлия в капле обычно изменяется от 15 до 40%, в то время как концентрация индия заметно меньше. Концентрация мышьяка всегда превосходила концентрацию фосфора. Дополнительное введение мышьяка в источник практически не влияло на состав каталитической капли.

Как видно из рисунка, при каталитическом росте наноструктур с использованием источника Sn–In–P в выбранных условиях образец имеет практически сплошную пленку в результате слияния отдельных нанопроволок. Как было показано раньше, в этом случае каталитические капли истощаются ввиду ускоренной кристаллизации на границе раздела капля–кристалл при соответствующем соотношении фосфора и мышьяка в капле [11]. Таким образом, происходит радиальный рост планарных нанопроволок за счет встраивания атомов в боковые стенки кристаллов и их объединение. Несколько иная картина наблюдается при добавлении мышьяка в источник Sn–In–P. При увеличении содержания мышьяка в паровой фазе каталитические капли проявляют явную тенденцию к коалесценции, в результате чего возникают капли большего диаметра. Таким образом, размер этих каталитических капель непосредственно зависит от процесса коалесценции на начальном этапе роста ННК. В отличие от условий экспериментов, описанных в работе [9], где, по мнению авторов, определяющим фактором процесса коалесценции капель являлась толщина металлической пленки при их формировании, в нашем эксперименте капли были уже сформированы заранее, а их коалесценция происходила непосредственно под источником в начале ростового процесса. При этом первоначальное распределение каталитических капель было одинаковым для обоих образцов. Отличие условий роста ННК из источника, содержащего дополнительное количество мышьяка, состояло только в изменении соотношения элементов V группы в паровой фазе.

Можно предположить, что миграция каталитических капель, ведущая к их коалесценции, обусловлена из-

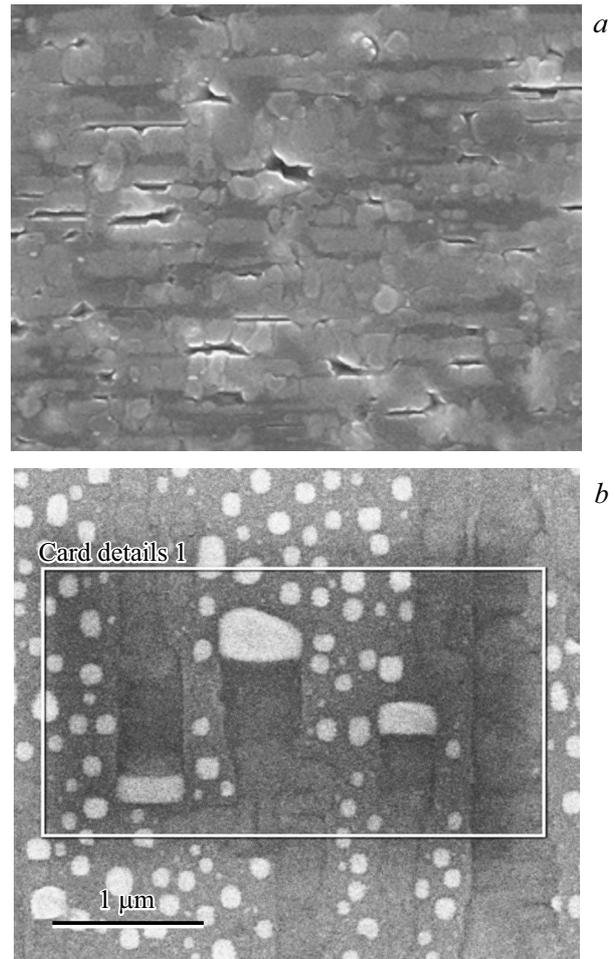


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности латеральных наноструктур с разными составами источника: *a* — Sn–In–P, *b* — Sn–In–P–As.

менением поверхностного натяжения в результате значительного изменения состава паровой фазы. Чтобы минимизировать общую поверхностную энергию, малые капли определенного диаметра склонны агрегировать и образовывать более крупные капли именно посредством коалесценции.

В нашем эксперименте заметный рост нанопроволок наблюдался только в случае движения каталитических капель большого диаметра. Капли меньшего диаметра оставались практически неподвижными.

Зависимость скорости роста ННК от размера каталитических капель исследовалась неоднократно для различных систем, включая соединения $A^{III}B^V$, ZnO, In_2O_3 , PbSe [7,12,13]. Теоретический анализ кинетики роста ННК соединений $A^{III}B^V$ по механизму пар-жидкость–кристалл показывает, что факторами, отвечающими за скорость роста, являются адсорбция и десорбция элементов V группы, поступление в каплю атомов III группы, а также нуклеация зародышей на границе жидкость–кристалл. Наблюдаемые нами процессы коалесценции существенно уменьшают скорость

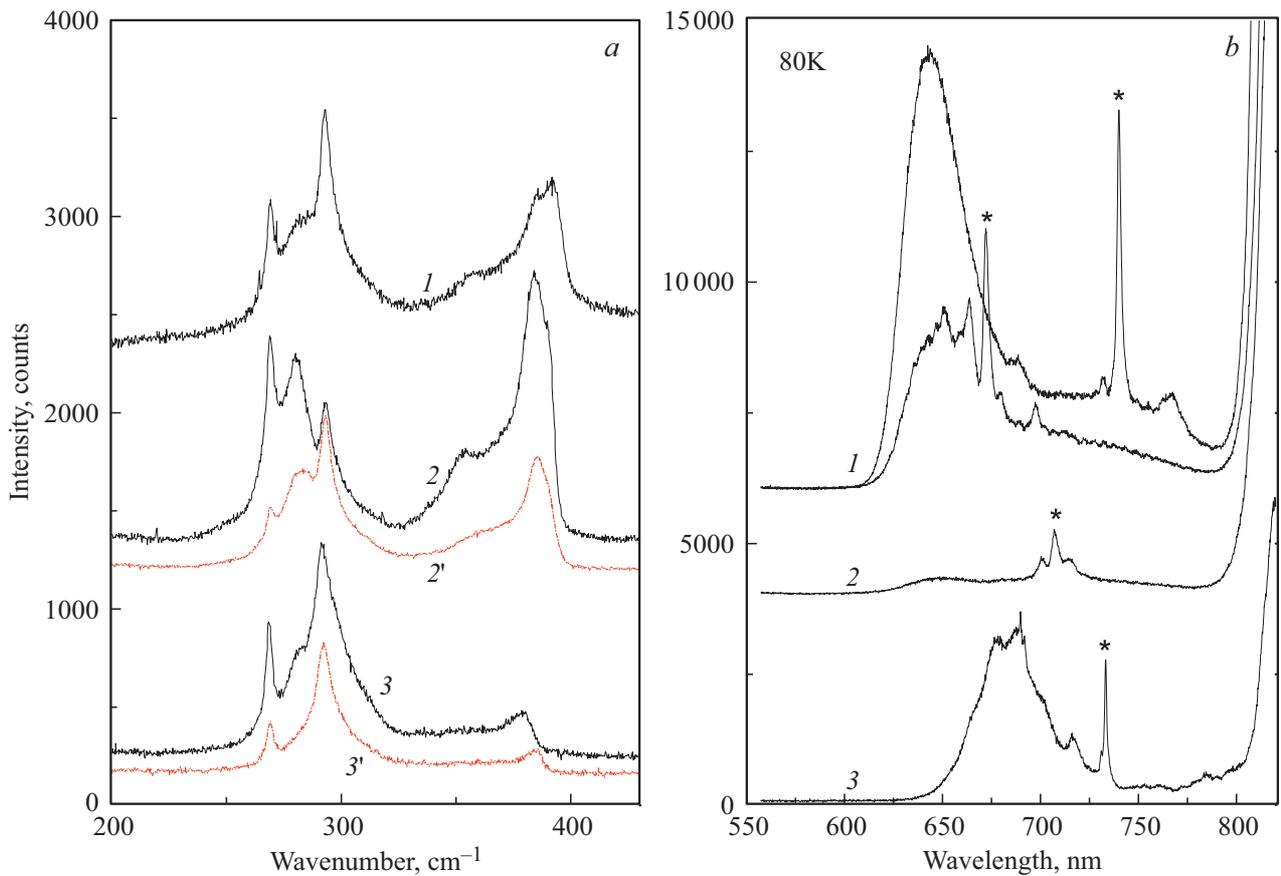


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния (a) и спектры фотолуминесценции (b) образцов ННК, выращенных из расплава Sn–In–P (кривая 1), Sn–In–P–As (кривая 2) и Sn–In–P–2As (кривая 3). Пунктирной линией на рис. 2, a показаны спектры образцов, выращенных из расплава Sn–In–P, в которых процесс роста был остановлен на более ранней стадии, соответствующей состоянию исследованных образцов.

роста, так как увеличивают время нуклеации на границе жидкость–кристалл. В нашем случае введение мышьяка непосредственно в источник мало влияет на состав каталитической капли, но существенно увеличивает его адсорбцию на поверхности латеральных ННК, в результате чего увеличивается его количество в выросших структурах.

На рис. 2, a представлена серия спектров рамановского рассеяния образцов, выращенных при разном количестве мышьяка. Кривая 1 на рис. 2, a — спектр контрольного образца, выращенного из паров In, P. В спектре можно выделить два продольных колебания GaP-типа (385 и 392 см⁻¹), соответствующие двум фазам с содержанием фосфора 55 и 70%. Последовательное образование двух фаз описано нами ранее при росте из расплава Sn–In–P [10]. В этом случае наблюдается сначала формирование сплошного слоя (состоящего из отдельных наноструктур) состава XP ~ 55% и его последующая перекристаллизация в слой большего состава с XP ~ 70%.

Также в спектрах можно отметить присутствие продольного колебания InP-типа (356 см⁻¹). Введение InAs в состав источника последовательно приводит как к общему снижению темпов роста ННК, так и к увеличению

содержания мышьяка в латеральных наноструктурах по сравнению с теми структурами, которые выращивались с использованием источника Sn–In–P. Линии 2 и 3 на рис. 2, a соответствуют спектрам образцов с добавлением одной или двух доз InAs соответственно. Видно, что при добавлении первой InAs образец находится в состоянии начала формирования фазы 2, двух доз — начальная стадия формирования фазы 1 [10]. Соответствующие спектры, от образцов, выращенных без добавления InAs (меньшее время и/или температура процесса), показаны красной пунктирной линией. Основываясь на дисперсии частоты колебаний GaP-типа, можно сделать вывод об изменении состава твердого раствора ННК от 55% (источник Sn–In–P) до 45% (источник Sn–In–P–2As).

На рис. 2, b представлены спектры ФЛ изученных образцов. В спектре присутствует сигнал от основной фазы (640–685 нм) и подложки GaAs (820–850 нм). Видно, что изменения состава ННК, наблюдаемые в рамановских спектрах, приводят к соответствующему смещению полосы ФЛ от 640 нм (контрольный образец) до 685 нм для образца с максимальным содержанием As. Смещение полосы на 45 нм соответствует изменению

Состав образца, выращенного из расплава Sn–In–P–As, в двух точках: GaInAsP и InP ННК (EDX)

ат%	Точка 1	Точка 2
Ga	44.1	0
In	3.9	43.4
P	21.1	31.3
As	30.9	0
Au	0	25.3

состава на 10%, что полностью совпадает с оценками, сделанными по спектрам рамановского рассеяния.

Обращает на себя внимание изменение интенсивности основной полосы. В образце 2 (Sn–In–P–As) интенсивность ФЛ существенно ниже, чем в образце 1 (Sn–In–P), что соответствует уменьшению количества материала выращенных ННК. Согласно РЭМ-измерениям и спектрам рамановского рассеяния, в образце 3 плотность ННК еще ниже, но при этом наблюдается заметное увеличение интенсивности ФЛ, свидетельствующее о переходе к прямозонным составам ННК, т. е. не более ~ 50% по фосфору. Кроме того, в спектрах всех образцов присутствуют узкие полосы, положение которых может случайным образом меняться в диапазоне 650–800 нм. Вероятность обнаружения таких нановключений падает по мере добавления в источник мышьяка, т. е. уменьшения парциального давления фосфора. Наиболее вероятная природа этих полос — образование нанокластеров InP, излучение которых контролируется в первую очередь размерным эффектом.

Существование кластеров InP подтверждается данными электронно-микроскопического анализа. В таблице представлены данные, полученные на основе EDX спектров в двух различных ННК на поверхности одного образца. Измерение проводилось под малыми углами в направлении роста наноструктур для минимизации вклада от подложки. Точка 1 соответствует ННК, образовавшемуся от большой капли катализатора (основной состав) и состоит из твердого раствора GaInAsP. Точка 2 является примером существования роста без растворения подложки (малая капля) и содержит в основном только индий и фосфор. Стоит отметить, что условия эксперимента не позволяют оценить состав ННК с достаточной точностью, однако он наглядно демонстрирует различия в поведении капель катализатора разного размера.

4. Заключение

Таким образом, показана возможность управления составом латеральных InGaAsP ННК за счет изменения состава паровой фазы в квазиравновесных условиях путем дополнительного введения мышьяка в источник Sn–In–P. Это открывает дополнительные возможности использования данного метода для выращивания ННК

различных составов. Обнаружено, что при использовании пленок золота для формирования каталитических капель наблюдается процесс их коалесценции на начальном этапе роста, зависящий от состояния паровой фазы, т. е. соотношения фосфора и мышьяка.

Благодарности

Исследования с использованием рентгеноспектрального микроанализа выполнялись в ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ch. Zhang, X. Miao, K.D. Chabak, X. Li. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50**, 393001 (2017).
- [2] P.C. McIntyre, A. Fontcuberta, I. Morral. *Materials Today Nano*, **9**, 100058 (2020).
- [3] Y. Wang, X. Zhou, Z. Yang, F. Wang, N. Han, Yu. Chen, J.C. Ho. *Crystals*, **8**, 347 (2018).
- [4] S. Mohammad, M. Kashani. *NanoExpress*, **2**, 020012 (2021).
- [5] V.G. Dubrovskii. *J. Cryst. Growth*, **440**, 62 (2016).
- [6] V.G. Dubrovskii. *J. Cryst. Growth*, **498**, 179 (2018).
- [7] A. Rothman, V.G. Dubrovskii, E. Joselevich. *PNAS*, **117**(1), 152 (2020).
- [8] В.Г. Дубровский, И.В. Штром. *Письма ЖТФ*, **46**(20), 15 (2020).
- [9] D. Lai Guo, X. Huang, G.Zh. Xing, Zh. Zhang, G.P. Li, M. He, H. Zhang, H. Chen. *Phys. Rev. B*, **83**, 045403 (2011).
- [10] 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. *Materials Today Commun.*, **31**, 103232 (2022).
- [11] Yu. Zhang, A.M. Sanchez, Y. Sun, J. Wu, M. Aagesen, S. Huo, D. Kim, P. Jurczak, X. Xu, H. Liu. *Nano Lett.*, **16**, 1237 (2016).
- [12] В.Г. Дубровский, А.С. Соколовский, Н. Hijazi. *Письма ЖТФ*, **46**(17), 26 (2020).
- [13] P.D. Markowitz, M.P. Zach, P.C. Gibbons, R. M. Penner, W.E. Buhro. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**(Pe19), 4502 (2001).

Редактор Г.А. Оганесян

Influence of Source Composition on the Planar Growth of nanowires during Catalytic Growth in a Quasi-Closed Volume

*L.B. Karlina¹, A.S. Vlasov¹, I.P. Smirnova¹, B.Ya. Ber¹,
D.Y. Kazantsev¹, M.V. Tokarev¹, 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,
190103 St. Petersburg, Russia

Abstract The possibility of controlling the composition of lateral nanowires by the method of growth under quasi-equilibrium conditions in a quasi-closed volume from indium, phosphorus, and arsenic vapors with Au catalyst in the vapor-liquid-solid mechanism has been demonstrated for the first time. It has been experimentally shown that the additional presence of arsenic in the indium-phosphorus source leads to the coalescence of catalytic gold droplets at the initial stage of the growth, which determines the further morphology and growth kinetics of nanostructures. An additional formation of indium phosphide nanostructures with a composition different from that of the main nanowires was found. The results of the studies expand the possibilities of the developed method for obtaining lateral nanowires on gallium arsenide substrates.