

# Особенности роста нитевидных наноструктур InP на подложках кремния из паровой фазы

© Л.Б. Карлина<sup>1</sup>, А.С. Власов<sup>1</sup>, И.В. Илькив<sup>2</sup>, А.В. Вершинин<sup>2</sup>, И.П. Сошников<sup>1,2,3</sup>

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

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

<sup>3</sup> Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, 198095 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: karlin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 11 мая 2023 г.

В окончательной редакции 11 июля 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Впервые показана возможность выращивания InP-нитевидных кристаллов из насыщенных паров фосфора и индия в соотношении V/III 8–10 в квазизамкнутом объеме на подложках кремния ориентации (111) со слоем естественного окисла в пределах 2–2.5 нм. Обнаружен устойчивый рост нитевидных кристаллов InP из каталитических капель Au-In-P, образующихся непосредственно в начальный период роста. Оптические исследования подтвердили, что на поверхности Si формируются InP-наноструктуры. Полученные структуры обнаруживают высокий уровень легирования, предположительно, атомами олова.

**Ключевые слова:** нитевидные наноструктуры InP, рост из паровой фазы, A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> на Si.

DOI: 10.61011/FTP.2023.07.56783.5037C

## 1. Введение

Проблемы производства оптоэлектронных устройств, интегрированных с кремниевой технологией, представляют особый интерес. Одно из направлений в этой области связано с выращиванием наноструктур A<sub>3</sub>-фосфидов на кремниевой подложке [1–3]. Ставшие традиционными технологии выращивания таких структур основаны на каталитическом росте по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) [4–6] и включают использование наноразмерных капель катализатора, предварительно нанесенных на поверхность кремния. При выращивании наноструктур на кремнии необходимо особое внимание уделять первоначальному этапу роста наноструктур, так как на поверхности кремния всегда присутствует слой окисла, который может существенно влиять не только на начальную стадию роста, но и на весь процесс их формирования независимо от метода получения. Как правило, „native“ окисел стараются удалять различными способами непосредственно перед процессом роста. Это могут быть методы жидкостного и (или) плазменного травления, высокотемпературного отжига подложек, которые совместимы непосредственно с процессами роста. Возможен и другой подход, когда на поверхности формируется окисел с заранее заданными свойствами и толщиной, который в дальнейшем взаимодействует с каталитическими каплями, обеспечивающими рост НК [7,8].

Отсутствие полных сведений о диаграмме состояния Au-In-P-Si требует дополнительных экспериментальных данных о взаимодействии Au каталитических капель с

индием, фосфором и поверхностью кремния, содержащей естественный слой окисла. Остаются малоизученными процессы формирования начального и дальнейшего роста НК на таких поверхностях.

Цель данной работы заключается в исследовании каталитического роста InP НК по механизму пар-жидкость-кристалл из источника насыщенных паров индия и фосфора на активированной золотом поверхности кремния с естественным слоем окисла в квазизамкнутом объеме. Существенное внимание было уделено упрощению начальной стадии подготовки синтеза наноструктур. Исследовались также температурно-временные условия роста, морфология, структура полученных InP НК и их оптические свойства.

## 2. Эксперимент

В нашей работе был применен метод роста НК в парах индия и фосфора, использованный ранее для выращивания латеральных InGaAsP НК на подложках GaAs [9]. Коллоидные капли золота диаметром  $60 \pm 5$  нм наносились на поверхность подложек Si(111), содержащих слой естественного окисла SiO<sub>2</sub> толщиной 2–2.5 нм. Синтез наноструктур осуществлялся в точной атмосфере водорода. Источником паров индия и фосфора являлся насыщенный раствор-расплав Sn-InP, находящийся непосредственно в камере.

В нашем случае формирование нанодисперсных (каталитических) частиц золото-индий-фосфор происходило

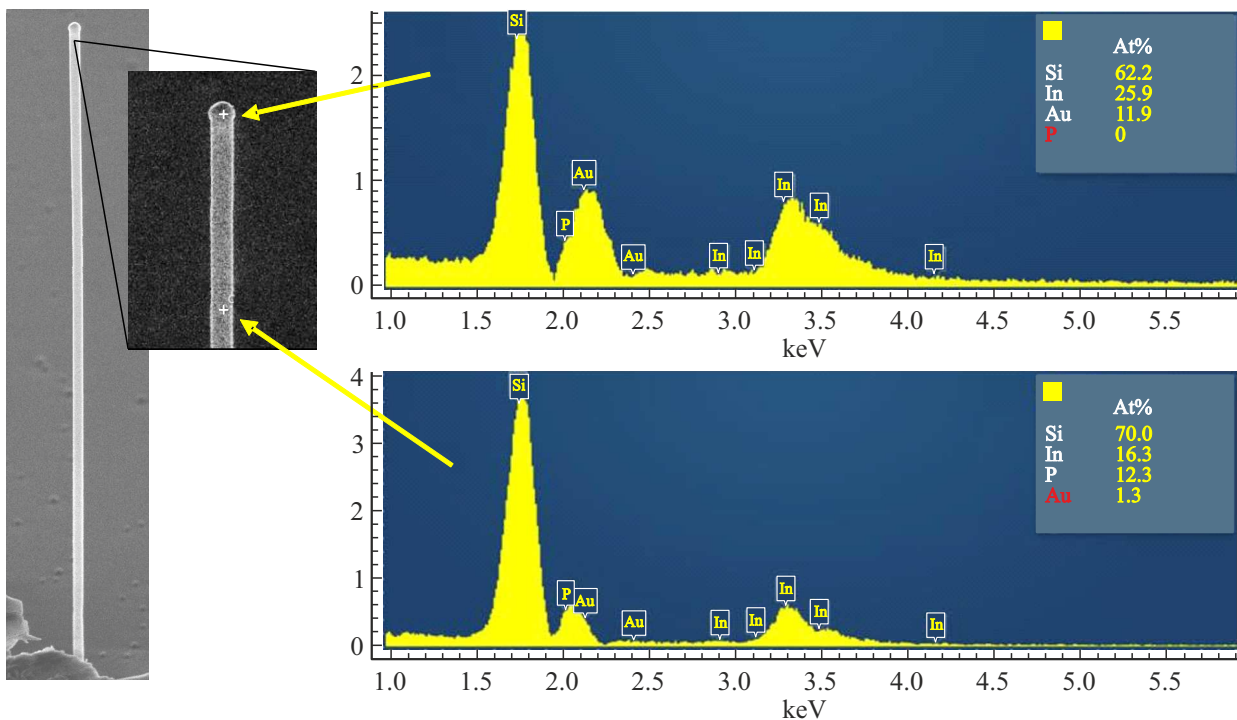


Рис. 1. РЭМ-изображение InP ННК, на поверхности Si(111) при оптимальных условиях роста ( $560^{\circ}\text{C}$ , 60 мин).

в процессе повышения температуры. Начальный период подъема температуры, при котором формировались каталитические капли Au-In-P, составлял 20 мин, после чего температура в ростовой камере стабилизировалась на уровне  $560 \pm 5^{\circ}\text{C}$  в течение 20–60 мин. Соотношение паров фосфора и индия определялось температурой процесса и диаграммой состояния системы Sn-InP и находилось в пределах 8–10.

Морфологические характеристики образцов были исследованы с помощью растрового электронного микроскопа Supra25 C.Zeiss, оборудованного приставками микроанализа и дифракции обратнорассеянных электронов Ultim и Symmetry Oxford Instruments Inc. Анализ результатов исследований рентгеновских спектров проводился с помощью программы AZTec.

Оптические свойства исследовались методами спектроскопии фотолюминесценции и рамановского рассеяния при температуре 67 К в кристате прокачного типа с использованием CW лазера 532 нм. Спектры ФЛ исследовались при плотности мощности возбуждения  $\sim 2 \cdot 10^3 \text{ Вт/см}^2$ . Неполяризованные спектры рамановского рассеяния измерялись в геометрии обратного рассеяния.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено РЭМ-изображение InP ННК на поверхности Si(111) при оптимальных условиях роста ( $560^{\circ}\text{C}$ , 60 мин). В случае образования каталитической капли с оптимальным составом Au-In-P наблюдался

вертикальный рост InP ННК диаметром 75–120 нм и высотой 7–13 мкм. Одновременно наблюдались „паразитные“ островки, образованные непосредственно на поверхности окисла. При стабильном состоянии системы ННК сохраняют свою форму и направление роста. Анализ состава ННК по длине показал, что каталитическая капля на вершине ННК не содержит фосфора (рис. 1), что может служить косвенным подтверждением того факта, что фосфор в основном поступает из паровой фазы.

На рис. 2 представлены характерные спектры ФЛ и рамановского рассеяния, измеренные в одной точке образца при  $T = 67 \text{ К}$  (одиночная ННК). Полоса излучения в спектре ФЛ широкая и занимает диапазон от  $\sim 800$  до  $900 \text{ нм}$ . В спектре рамановского рассеяния присутствуют две полосы, соответствующие продольным и поперечным колебаниям InP. Исследование рамановских спектров при пониженной температуре позволяет исключить вклад запрещенных акустических колебаний подложки Si, а также позволяет проводить измерение спектров рамановского рассеяния и фотолюминесценции из одной и той же точки. Присутствие в спектре относительно узких полос с частотами  $\sim 303.7$  и  $\sim 342.8 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих поперечным и продольным колебаниям InP типа, указывает на образование соединения InP. К сожалению, низкая температура измерений приводит к снижению интенсивности рассеяния, что затрудняет идентификацию типа кристаллической решетки (WZ или ZB) [11,12]. Ширина спектра ФЛ, положение максимума, сдвинутое относительно значений ширины запрещенной

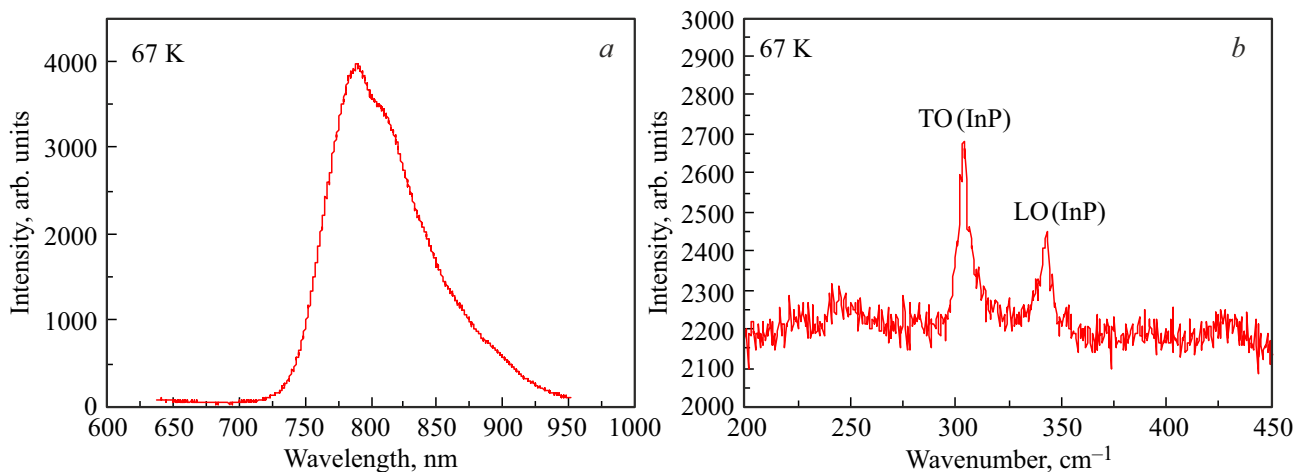


Рис. 2. Спектры ФЛ (а) и рамановского рассеяния (б), измеренные на одиночной ННК при  $T = 67$  К.

зоны ( $E_g$ ) объемного кристалла InP в сторону больших энергий, а также его асимметричная форма указывают на то, что данная ННК сильно легирована и подобное поведение описывается эффектом Бурштейна–Мосса [13]. В качестве легирующей примеси может выступать олово, используемое в качестве основы источника паров. Незначительный перенос атомов олова из источника Sn-In-P фиксировался нами ранее [14]. Наиболее оптимальным способом снижения уровня легирования будет отказ от использования олова и переход к раствору на основе индия. Также разработанная нами методика обеспечивает реализацию самокаталитического роста с использованием капель индия на поверхности Si. Отказ от использования золота в качестве катализатора считается перспективным для улучшения свойств ННК.

#### 4. Заключение

Таким образом, впервые продемонстрирована возможность применения метода роста нитевидных наноструктур на подложках кремния, который был разработан нами ранее и успешно применен для выращивания соединений на основе  $A^{III}B^V$ . Суть метода заключается в том, что присутствие насыщенных паров индия и фосфора в ростовой камере при оптимальных температурных условиях позволяет сформировать каталитические капли Au-In-P на поверхности кремния ориентации (111) с естественным слоем окисла непосредственно в начальный период роста и обеспечить дальнейший устойчивый рост ННК. Комплексные исследования фотолюминесценции и комбинационного рассеяния подтвердили образование InP ННК. Высокий уровень легирования полученных структур, предположительно, связан с использованием в качестве источника паров насыщенного раствора-расплава Sn-In-P. Анализ полученных результатов показал, что дальнейшая оптимизация процесса с использованием источника In-InP и отказ от

катализатора на основе золота позволит выращивать слабелегированные InP ННК.

#### Благодарность

И.П. Сошников благодарит за поддержку Российской научный фонд (грант № 23-22-00349).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] G. Boras, X. Yu, H. Liu. *J. Semiconductors*, **40**, 101301 (2019).
- [2] B. Pala, K.J. Sarkarb, S. Dasc, P. Banerjia. *J. Alloys Compd.*, **885**, 160943 (2021).
- [3] X. Duan, Yu Huang, Y. Cui, J. Wang, C.M. Lieber. *Nature*, **409**, 66 (2001).
- [4] Е.И. Гиваргизов. *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (М., Наука, 1974).
- [5] V.G. Dubrovskii, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. B*, **71**, 205325 (2005).
- [6] V.G. Dubrovskii. *Nucleation theory and growth of nanostructures* (Springer, N.Y., 2014).
- [7] H. Hijazi, V.G. Dubrovskii, G. Monier E. Gil, C. Leroux, G. Avit, A. Trassoudaine C. Bougero, D. Castellucci C.R. Goumet, Y. André. *Phys. Chem. C*, **122** (33), 19230 (2018).
- [8] F. Matteini, G. Tütüncüoğlu, D. Rüffer, E. Alarcón-Lladó, A.F. Morral. *J. Cryst. Growth*, **404**, 246 (2014).
- [9] 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. *Mater. Today Commun.*, **31**, 10323 (2022).
- [10] G.A. Antypas. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 64 (1980).
- [11] N. Vainorius, S. Lehmann, K.A. Dick, M.E. Pistol. *Opt. Express*, **28** (8), 11016 (2020).
- [12] J.H. Park, Ch.-H. Chung. *Nanoscale Res. Lett.*, **14**, 355 (2019).

- [13] A. Iqbal, J.P. Beech, N. Anttu, M.-E. Pistol, L. Samuelson, M.T. Borgström, A. Yartsev. *Nanotechnology*, **24**, 115706 (2013).

*Редактор А.Н. Смирнов*

## Features of InP on Si nanowire growth from the vapor phase

*L.B. Karlina<sup>1</sup>, A.S. Vlasov<sup>1</sup>, I.V. Ilkiv<sup>2</sup>,  
A.V. Vershinin<sup>2</sup>, I.P. Soshnikov<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Alferov University,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> Institute for Analytical Instrumentation  
Russian Academy of Sciences,  
198095 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The possibility of InP nanowhiskers growth from the saturated phosphorus and indium vapors with V/III ratio of 8–10 in a quasi-closed volume on (111) oriented silicon substrates with a natural oxide layer  $\sim 2\text{--}2.5$  nm has been demonstrated. The growth of InP nanowhiskers from Au-In-P catalytic droplets formed during the initial period is reported. The initial period is characterized by the morphological homogeneity of the structures. The composition of the Au-In-P droplets is determined by the process temperature, that is the ratio of phosphorus and indium coming from the vapor phase. Optical studies confirmed the formation of InP nanostructures. The nanostructures exhibit a doping level presumably with tin atoms with a concentration of  $\sim 2 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-3}$ .