

Одно- и двухстадийный рост GaInP-наноструктур на подложках кремния из паровой фазы

© А.С. Власов¹, Л.Б. Карлина¹, Р.В. Левин¹, В.В. Лысак¹, М.В. Учаев¹, И.П. Сошников^{1,2,3}

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

² 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: vlasov@scell.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 31 марта 2026 г.

В окончательной редакции 28 мая 2026 г.

Принята к публикации 28 мая 2026 г.

Представлены исследования одно- и двухстадийного роста GaInP-наноструктур на подложках кремния ориентации (111) из насыщенных паров фосфора и индия в квазизамкнутом объеме. Рост осуществлялся путем последовательного формирования первичного нуклеационного слоя, состоящего из наноструктур твердого раствора GaInP на подложке кремния с последующим дополнительным напылением (осаждением) галлия. Исследования колебательных свойств и спектров фотолюминесценции показали, что вторая стадия процесса с использованием дополнительного напыления металлического слоя катализатора и различных источников позволяет получать структуры с составом, отличным от состава нуклеационного слоя. Измерения карт фотолюминесценции показали, что использование двухстадийного роста дает существенное улучшение однородности состава наноструктур по сравнению с одностадийным подходом, а также демонстрирует взаимосвязь морфологии и состава первичного и вторичного слоев.

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

DOI: 10.61011/FTP.2026.02.63454.9332

1. Введение

Двухстадийный рост не является общепринятым при выращивании наноструктур (НС), но его использование может значительно улучшать однородность, плотность и кристаллическое совершенство бинарных и тройных нанопроволок A^{III}B^V и получать оптимальный состав нуклеационных слоев [1–3]. Пути реализации этих задач могут быть совершенно различны. Так, например, есть исследования, демонстрирующие эффективность двухстадийной последовательности изменения температур роста (начало роста при относительно более высокой, а затем продолжение роста при более низкой) соединения GaAsSb как перспективного подхода для получения нитевидных нанокристаллов (ННК) высокой плотности при более высоком содержании Sb [1]. Выращивание ННК GaN на графеновых подложках методом молекулярно-лучевой эпитаксии обнаружило иной подход. В этом случае двухэтапная процедура роста состояла из первого этапа при относительно низкой температуре, за которым следует второй этап при более высокой температуре. При этом наблюдалось явное преимущество двухэтапного роста с точки зрения сокращения начального (инкубационного) периода и улучшения однородности высоты ННК [2]. При самокаталитическом росте GaP на подложках Si(111) методом молекулярно-лучевой эпитаксии было обнаружено, что увеличение вертикального выхода и диаметра ННК невозможно

достичь одновременно в рамках одностадийного роста. Однако это ограничение можно преодолеть в двухстадийном подходе с уменьшением отношения потоков V/III на втором этапе роста после образования стержней ННК при более высоком отношении V/III и температуре роста. В этом случае последующее расширение капли катализатора приводило к увеличению диаметра ННК, а равномерный радиальный рост позволял получить ННК с вертикальными боковыми стенкам [3].

Разветвленные ННК из соединений A^{III}B^V представляют большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для разработки электронных и оптоэлектронных структур с расширенной функциональностью. В работе [4] представлен интересный подход к синтезу разветвленных ННК AlGaAs с использованием каталитических капель золота при росте слоев молекулярно-лучевой эпитаксией непосредственно на подложках Si(111). Второе и третье осаждение золота на подложку с ННК приводило к образованию первого и второго поколений ветвей.

В нашей предыдущей работе [5] мы показали возможность получения нанокристаллов твердых растворов GaInP различного состава методом роста из паровой фазы. Полученные наноструктуры (НС) имели заметную степень неоднородности, особенно в области составов $x_{\text{Ga}} \sim 0.4–0.6$, которая обусловлена различным размером каталитических капель галлия, используемых при самокаталитическом росте.

Наш метод имеет ряд особенностей, которые не позволяют независимо регулировать потоки индия, галлия и фосфора. Соотношение давления паров V и III групп в паровой фазе определяется температурой процесса, т.е. диаграммой состояния источника. Поэтому именно дополнительное напыление галлия для проведения второго этапа роста GaInP было выбрано как наиболее оптимальное решение. Влияние повторного напыления галлия на морфологию и оптические свойства НС GaInP, полученных в квазизамкнутом объеме, в известной нам литературе отсутствует. В настоящей работе представлены результаты исследований, направленные на возможность получения более однородных по составу слоев НС, а также вертикальных ННК, за счет использования двухстадийного роста. Приведены исследования морфологии полученных структур, их колебательных свойств и фотолюминесценции.

2. Методика эксперимента

Первый этап самокаталитического роста НС GaInP твердых растворов на подложках монокристаллического кремния, легированных фосфором с ориентацией (111), осуществлялся по методике, изложенной в нашей предыдущей работе [5]. Каталитические капли на поверхности кремния с тонким слоем „native“ окисла формировались путем напыления пленки галлия различной толщины и ее последующего отжига в атмосфере водорода вне ростовой камеры. Контроль толщины осуществлялся путем выбора соответствующих навесок галлия в диапазоне 0.5–1 мг. На рис. 1 представлена гистограмма распределения размеров каталитических капель Ga на подложке кремния, ориентации (111) после отжига. При напылении 0.5 мг галлия (красные полоски) размеры капель составляют 20–70 нм. Увеличение толщины напыляемого слоя (1.0 мг галлия, зеленые полоски) приводит к увеличению среднего размера капель до 50–100 нм, при этом плотность капель существенно не изменилась и составила для обеих навесок $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Образцы со сформированными на их поверхности каплями катализатора помещались в ростовую камеру, которая представляет собой квазизамкнутую ячейку, в которой в непосредственной близости находятся источник насыщенных паров (расплавы In–InP или Sn–InP) и образец. Начальный период подъема температуры составлял 20 мин, после чего, при достижении 560°C , температура в ростовой камере стабилизировалась на 10–30 мин. Соотношение потоков паров фосфора и индия определялось диаграммами состояния Sn–InP и In–InP при заданной температуре. Рост структур с различной толщиной напыленной пленки галлия осуществлялся в одном режиме с целью определения влияния размера каталитических капель на толщину и морфологию нуклеационного слоя. Вторая стадия роста проводилась после напыления 0.5 мг галлия на уже выросший первичный нуклеационный слой НС. Допол-

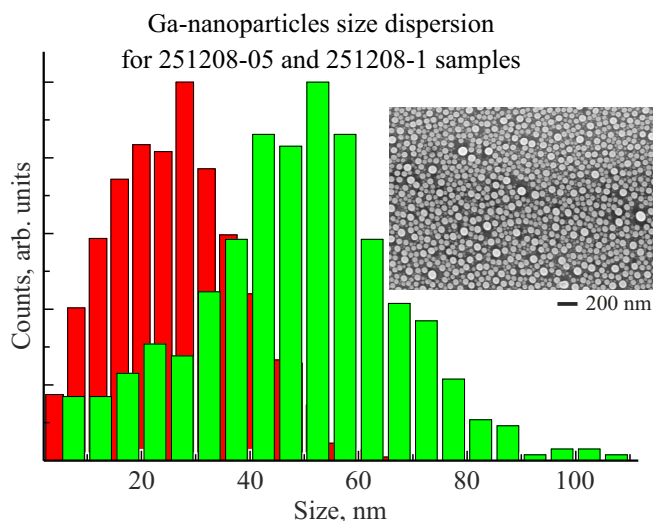


Рис. 1. Распределение каталитических капель Ga на подложке кремния, ориентации (111) после отжига при напылении 0.5 мг галлия (красные полоски) и 1.0 мг галлия (зеленые полоски). На вставке — пример РЭМ-изображения в плане (plan view) поверхности Si(111) со сформированным ансамблем нанодисперсных частиц Ga в результате отжига пленки, полученной при осаждении 1 мг.

нительный отжиг капель в этом случае не проводился. Структура нагревалась до температуры роста (560°C) в потоке водорода, в ходе чего происходило формирование каталитических капель и последующий рост непосредственно на нуклеационном слое.

Морфология и состав выращенных НС исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) SUPRA 25 Carl Zeiss, оборудованного приставкой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии Ultim Oxford Instruments. Колебательные свойства исследовались методами спектроскопии рамановского рассеяния с использованием одночастотного лазера с длиной волны 532 нм. Оптические свойства и однородность по составу синтезированных НС изучались методом фотолюминесцентной спектроскопии (ФЛ) с возможностью пространственного сканирования с субмикронным латеральным разрешением. Высокое разрешение достигается использованием конфокального оптического микроскопа (NT-MDT), сопряженного со спектрометром. В качестве источника возбуждения использовался одночастотный лазер с длиной волны 532 нм. Сбор люминесценции из образца осуществлялся объективом с увеличением 100 \times , числовой апертурой 0.7 и диафрагмой 100 мкм, обеспечивая латеральное разрешение ~ 1 мкм.

3. Обсуждение результатов

На основании результатов, изложенных в нашей предыдущей работе [5], для проведения первого этапа роста была выбрана композиция: каталитические капли

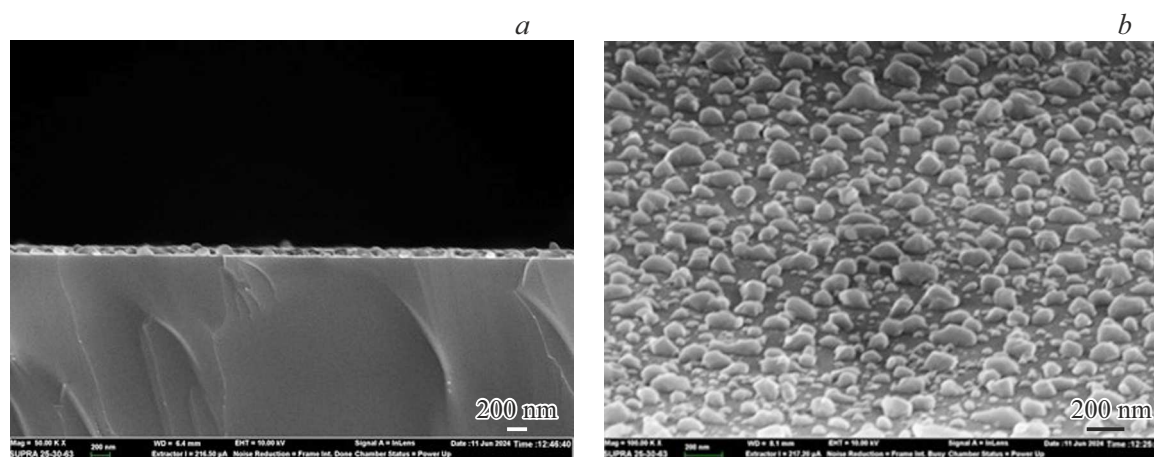


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности кремния с нуклеационным слоем GaInP-наноструктур после первой стадии роста в проекции: *a* — поперечного сечения и *b* — изометрии (наклон 20° к поверхности).

(0.5 мг Ga), источник In–InP. В этом случае можно было с достаточной точностью контролировать оптические свойства слоев после первой и второй стадий роста. Выбор источника Sn–InP для второй стадии роста обусловлен большим давлением паров фосфора (и, соответственно, его большим потоком), а повторное нанесение галлия корректирует состав кристаллитов, выросших на первом этапе. В этом случае рост происходит на нуклеационном слое GaInP, что обеспечивает лучшее смачивание и малый энергетический барьер для последующей кристаллизации [6,7].

На рис. 2 представлены скол и поверхность кремния с нуклеационным слоем GaInP, состоящим из кристаллитов с характерными средними размерами 70–120 нм и плотностью $\sim 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, которые образовались при использовании каталитических капель галлия размером 20–70 нм. Согласно результатам, полученным методом растровой электронной микроскопии, мы наблюдаем образование кристаллитов GaInP с соотношением компонентов, близким к 3:1:4, т.е. в составе присутствует индий, а состав твердого раствора близок к стехиометрическому.

Второй этап роста включал повторное напыление галлия на структуру с нуклеационным слоем GaInP. Рост наноструктур происходил в тех же температурно-временных условиях, что и первый этап. Таким образом, морфология структуры после первого этапа роста представляет собой нуклеационный слой с изолированными кристаллитами островкового типа с характерными размерами, представленными на рис. 1. После второй стадии роста наблюдается смешанная морфология: наряду с нанокристаллитами появляются нитевидные нанокристаллы, т.е. комбинированный рост.

Анализ РЭМ-изображений и сопоставление с данными фотолюминесценции позволили предположить, что однородность структур, полученных после второго этапа роста, будет в некоторой степени зависеть от морфологии

первого этапа роста. Более крупные каталитические капли, образующиеся при напылении 0.7 мг галлия, и НС, имеющие в своем составе больше галлия, обнаруживают большую неоднородность для обоих этапов роста.

РЭМ-изображение на рис. 3 содержит как нанокристаллы, так и ННК. Наличие ННК свидетельствует о том, что на второй стадии реализуется механизм пар–жидкость–кристалл (ПЖК) с участием вновь сформированных капель галлия на рельефном нуклеационном слое. Характерные размеры и плотность ННК составляют от 100 до 700 нм в длину и от 5 до 25 нм в диаметре при плотности $\sim 4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Несмотря на высокую плотность первичных островков ($\sim 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$), плотность ННК оказывается на порядок ниже, что свидетельствует об избирательном зарождении капель лишь на части кристаллитов, вероятно, имеющую определенную кристаллографическую огранку или размер.

Рост ННК происходит из нанокристаллитов (на кристаллическую природу объектов указывает присутствие огранки) с характерными размерами ~ 200 нм. Можно отметить, что рост ННК происходит из области ребер и каких-то особенностей кристаллитов. Также изменяется и морфология нуклеационного слоя, что указывает на возможность возникновения дополнительного механизма роста пар–твердое тело. Значительный латеральный рост из паровой фазы может происходить по боковым стенкам кристаллитов [8]. Механизм формирования однородных капель на рельефном слое требует отдельного исследования, однако можно предположить, что решающую роль играет миграция атомов III группы к выступам первичных кристаллитов при нагреве либо наблюдается подрастворение НС с последующей перекристаллизацией в процессе роста. Детали по условиям роста рассматриваемых образцов собраны в табл. 1.

На рис. 4, *a-c* представлены характерные спектры рамановского рассеяния НС после первого и второго этапов роста. Как было показано ранее, одностадийный

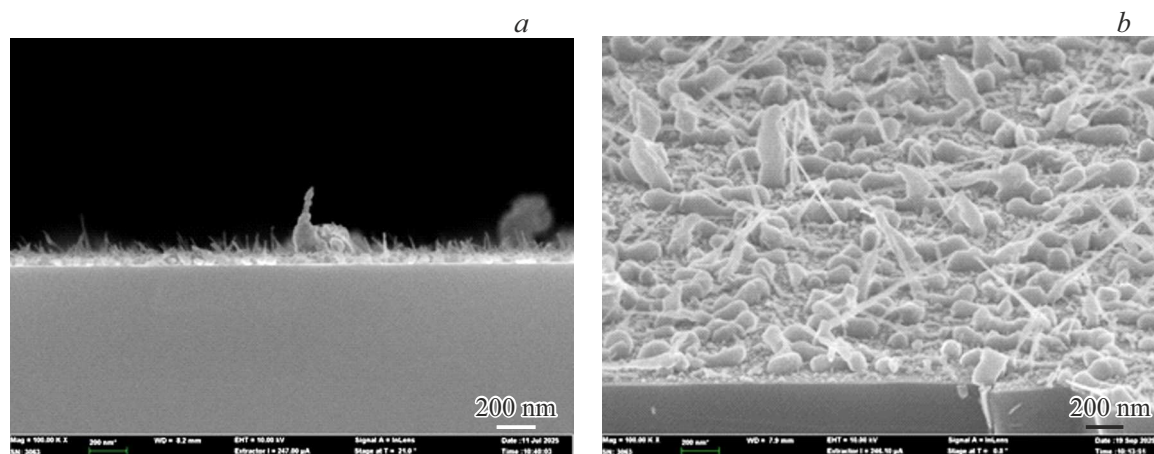


Рис. 3. РЭМ-изображение GaInP-наноструктур (образец NW451, табл. 1) после второй стадии роста в проекциях: *a* — поперечного сечения и *b* — изометрии.

Таблица 1. Условия роста рассматриваемых образцов

Образец	Этап I		Этап II	
	Катализатор	Источник	Катализатор	Источник
NW466	Ga, 0.5 мг	In–InP, 30 мин	–	–
NW451	Ga, 0.5 мг	In–InP, 10 мин	Ga, 0.5 мг	Sn–InP, 30 мин
NW452	Ga, 0.7 мг	In–InP, 10 мин	Ga, 0.5 мг	Sn–InP, 30 мин

Таблица 2. Относительное изменение интенсивности сигнала для различных полос и интегральной интенсивности спектров фотолуминесценции

Полоса	NW466	NW451	W452
A	4.22	1.182	1.41
B	14.5	2.366	3.688
C	7.339	1.984	7.157
Интегральная интенсивность ФЛ	2.868	0.98	1.917

метод роста позволяет получать НС прямого состава, однако при этом наблюдается сильная неоднородность слоя [5]. На рис. 4, *a* можно видеть два спектра рассеяния образца NW466, измеренных в двух случайных точках. Видны значительные изменения модового состава в области частот продольных и поперечных колебаний Ga–P-типа. Спектры рамановского рассеяния после второго этапа роста представлены на рис. 4, *b–c*, образцы NW451, NW452. Можно отметить усиление поперечных колебаний InP-типа (TO_{InP}), особенно в образце NW451. Процессы, происходящие при двухстадийном росте, оказываются в большой мере связаны со структурой первично сформированного слоя: отличия у образцов NW451 и NW452 заключаются только в толщине первичного слоя: при выращивании NW-452

на первом этапе для формирования НС использовался более толстый слой катализатора (навеска 0.7 мг) (см. табл. 1). Это приводит к образованию более крупных НС с более высокой концентрацией Ga, что сказывается впоследствии на формировании окончательных НС. Также наблюдается сдвиг продольных колебаний GaP-типа (LO_{GaP}), что может говорить о взаимодействии катализатора и НС в процессе второй стадии роста и перекристаллизации НС с формированием НС другого состава. Наиболее заметен этот процесс в структуре NW452, в которой использовалось увеличенное начальное содержание Ga. Характерный спектр рассеяния структуры NW452 после первого этапа роста представлен на рис. 4, *c* пунктирной линией.

Более наглядно однородность слоя можно отследить по спектрам ФЛ, представленным на рис. 4, *d–f*, и картам распределения интенсивности ФЛ (рис. 4, *g–i*). Несмотря на то что все структуры излучают приблизительно в одном спектральном диапазоне и демонстрируют схожую структуру из трех основных полос, появление которых наиболее вероятно связано со скачкообразным изменением состава НС, однородность сигнала от образца NW-466 заметно хуже, чем у образцов NW451 и NW-452. Более наглядно однородность интенсивности ФЛ можно оценить по данным табл. 2, представляющим относительный диапазон изменения интенсивности сигнала $(I_{\text{max}} - I_{\text{min}})/I_{\text{average}}$. В табл. 2 собраны данные как для отдельных полос излучения, так

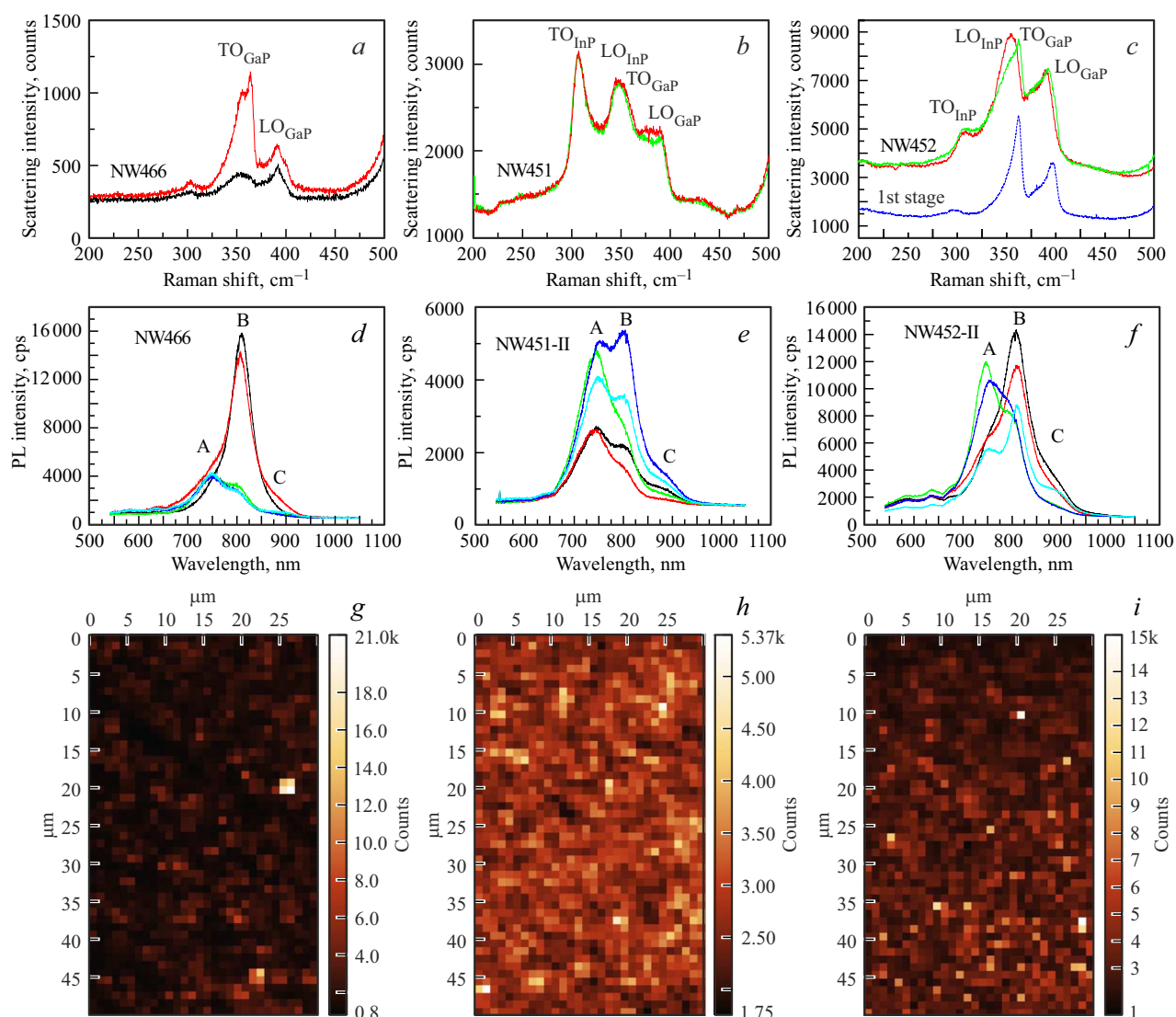


Рис. 4. Спектры рамановского рассеяния (*a–c*), фотолуминесценции (*d–f*) и карты распределения интенсивности фотолуминесценции (*g–i*) образцов NW466 (*a, d, g*), NW451 (*b, e, h*) и NW452 (*c, f, i*) (см. табл. 1).

и для общей интенсивности ФЛ. Можно отметить, что образец, полученный одностадийным способом, имеет наибольший разброс интенсивности. Карты ФЛ, так же как и спектры рамановского рассеяния, демонстрируют различия в однородности между образцами NW451 и NW452. Наибольшая однородность по составу и размеру НС наблюдается в образце NW451.

4. Заключение

Таким образом, разработана технология двухстадийного роста наноструктур GaInP из насыщенных паров In, P с использованием Ga в качестве катализатора. Было установлено, что использование двухстадийного самокаталитического роста твердых растворов GaInP из насыщенных паров индия и фосфора на подложках кремния существенно увеличивает однородность состава

и ведет к появлению вертикальных наноструктур. Продемонстрировано влияние морфологии образцов после первого этапа роста на свойства НС после второго этапа. Показано, что оптимизация ростовых условий дает возможность управлять равномерностью состава и размеров НС. Определены оптимальные условия для получения слоев НС максимальной степени однородности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E. Ahmad, Md.R. Karim, Sh.B. Hafiz, C.L. Reynolds, Y. Liu, Sh. Iyer. *Sci. Rep.*, **7**(1), 10111 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-09280-4

- [2] D. Tamsaout, E. Cambri, L. Travers, A. Madouri, N. Gogneau. *Nanotechnology*, **36** (13), 135604 (2025). DOI: 10.1088/1361-6528/adb3ad
- [3] Y. Berdnikov, V.V. Fedorov, N.V. Sibirev, A.D. Bolshakov, S.V. Fedina, G.A. Sapunov, L.N. Dvoretckaia, I.S. Mukhin. *2022 Int. Conf. Laser Optics (ICLO)* (2022) p. 1. DOI: 10.1109/ICLO54117.2022.9840319
- [4] R.R. Reznik, A.S. Andreeva, K.P. Kotlyar, A.I. Khrebtov, I.V. Ilkiv, V.O. Gridchin, I.P. Soshnikov, A.V. Syuy, A. Kuznetsov, A.D. Bolshakov, G.E. Cirilin, V.G. Dubrovskii. *Nanotechnology*, **36** (23), 235601 (2025). DOI: 10.1088/1361-6528/add9aa
- [5] Л.Б. Карлина, А.С. Власов, Р.В. Левин, И.П. Сошников. *ФТП*, **59** (5), 265 (2025). DOI: <https://doi.org/10.61011/FTP.2025.05.61470.7955>
- [6] V.G. Dubrovskii, S. Boried, T. Dagnetd, L. Reynesd, Y. Andr c, E. Gilc. *J. Cryst. Growth*, **459**, 194 (2017). DOI:10.22204/2410-4639-2024-123-124-03-04-26-37
- [7] S. Breuer, M. Hilse, L. Geelhaar, H. Riechert. *J. Cryst. Growth*, **323** (1), 311 (2011). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.11.071
- [8] H. Gao, Q. Sun, W. Sun, H.H. Tan, Ch. Jagadish, J. Zou. *Nano Lett.*, **19**, 8262 (2019). DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b03835

Редактор Г.А. Оганесян

Single- and Double-Stage Growth of GaInP Nanostructures on Silicon Substrates from the Vapor Phase

A.S. Vlasov¹, L.B. Karlina¹, R.V. Levin¹, V.V. Lysak¹, M.V. Uchaev¹, 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
of the Russian Academy of Sciences,
198095 St. Petersburg, Russia

Abstract We present studies of one- and two-stage growth of GaInP nanostructures on (111)-oriented silicon substrates from saturated phosphorus and indium vapor in a quasi-closed volume. Growth was achieved sequentially by formation of a primary nucleation layer consisting of GaInP nanostructures on a silicon substrate, followed by additional gallium deposition. Studies of the vibrational properties and photoluminescence spectra revealed that the second stage of the process, using additional deposition of a metal catalyst layer and various sources, allows for the production of structures with a composition different from that of the nucleation layer. Photoluminescence mapping measurements revealed that the two-stage growth method significantly improves the compositional homogeneity of the nanostructures compared to a single-stage approach, and also demonstrates the relationship between the morphology and the composition of the primary and secondary layers.