03,10,16

Измерение уровня легирования нитевидных нанокристаллов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния

© В.А. Шаров [1,2], П.А. Алексеев [1], В.В. Федоров [2], И.С. Мухин [2]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Академический университет им. Ж.И. Алферова РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vl_sharov@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 января 2025 г.
В окончательной редакции 14 февраля 2025 г.
Принята к публикации 22 февраля 2025 г.

Развитие методов диагностики уровня легирования эпитаксиальных полупроводниковых нитевидных нанокристаллов является важной задачей на пути к их промышленному внедрению. В настоящей работе предложен метод оценки уровня легирования по спектрам комбинационного рассеяния. Проведен анализ спектров от одиночных вертикальных нитевидных нанокристаллов фосфида галлия из серии образцов с различным уровнем и типом легирования. Показана взаимосвязь между интенсивностью и шириной продольной оптической фононной моды с уровнем легирования кристаллов, обусловленная фонон-плазмонным взаимодействием.

Ключевые слова: GaP, нитевидные нанокристаллы, легирование, комбинационное рассеяние, плазмон-фононное взаимодействие, молекулярно-пучковая эпитаксия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.03.60256.11-25

1. Введение

Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК) — квазиодномерные наноструктуры, характеризующиеся высоким аспектным отношением, типичной длиной в несколько микрон и диаметром от десятков до сотен нанометров. Благодаря высокому отношению поверхности к объему, ННК обладают рядом преимуществ по сравнению с планарными структурами. К таким преимуществам относится: возможность бездефектного эпитаксиального роста решеточно-рассогласованных гетероструктур, в том числе монолитная интеграция оптоэлектронных материалов на кремниевых подложках [1]; синтез арсенидов и фосфидов как с чисто сфалеритной, так и чисто вюрцитной кристаллической структурой [2]; возможность комбинации вюрцитной и сфалеритной фаз с предельным случаем в виде создания квантовых точек одной фазы в матрице другой [3]. Все это обуславливает интерес к развитию технологии роста ННК и реализации полупроводниковых приборов на их основе — солнечных элементов, волноводов, светодиодов, лазеров, источников одиночных фотонов [4]. На сегодняшний день важной задачей на пути к развитию приборных воплощений ННК является их контролируемое легирование [5]. Развитие режимов роста высоколегированных ННК, и постростовых методов диагностики уровня легирования и его пространственного распределения необходимо для воспроизводимого синтеза $p-n$ и гетеропереходов с заданными параметрами. В настоящей работе исследуется возможность определения уровня легирования ННК GaP по спектрам комбинационного рассеяния (КР). Методом спектроскопии КР исследованы ННК из 5 массивов, выращенных при различных термодинамических параметрах и потоках легирующих примесей. Форма спектров проанализирована в рамках модели плазмон-фононного взаимодействия, установлена связь между уровнем легирования и интенсивностью LO моды.

2. Результаты

Исследованные массивы ННК были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии на кремниевых (111) подложках в самокаталитическом режиме. Синтез осуществлялся на установке Veeco Gen III, бериллий и кремний использовались в качестве легирующих примесей p- и n-типа.

Было исследовано 5 образцов ННК GaP, РЭМ изображения соответствующих массивов приведены на вставках на рис. 1. Образцы № 1–2 были выращены в отсутствии потока легирующих примесей (Образец № 1: ростовая температура $T = 610\,^\circ$C, соотношение потоков V и III группы V/III = 18, поток Si и Be перекрыт; образец № 2: $T = 630\,^\circ$C, V/III = 24, поток Si и Be перекрыт) Образцы № 3, 5 были выращены в присутствии потока бериллия, при различных термодинамических параметрах (Образец № 3: $T = 680\,^\circ$C, V/III = 12, температура источника бериллия $T_{\mathrm{Be}} = 680\,^\circ$C; образец № 5: $T = 640\,^\circ$C, V/III = 20, $T_{\mathrm{Be}} = 680\,^\circ$C). Образец № 4 был получен в результате двухстадийного роста: сначала в отсутствии потока легирующих примесей по механизму Пар–Жидкость–Кристалл (ПЖК) было выращено ядро,

после чего поток галлия был остановлен, что привело к исчезновению каталитической капли. Далее в режиме Пар–Кристалл (ПК) вокруг ядра была сформирована оболочка GaP при включенном потоке кремния. Условия роста образца № 4 на каждом этапе подробно расписаны в работе [8]

Ранее в работах [6–8] была получена независимая оценка уровня легирования ННК из исследуемых массивов на основе формы вольтамперных характеристик (ВАХ), измеренных на одиночных вертикальных кристаллах методом проводящей атомно-силовой микроскопии. Так, фоновое легирование ННК из образца № 1 было оценено на уровне $N_A = 1 \cdot 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}$ [6]. Эта же оценка справедлива и для образца № 2 ввиду аналогичных условий роста. В работе [7] приведена ВАХ ННК из образца № 3, на основании которой можно заключить, что его уровень легирования не превышает $N_A = 1 \cdot 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$. В статье [8] была подробно исследована проводимость отдельных ННК из массивов № 4 и 5 и дана оценка концентрации свободных носителей на уровне $N_D = 5 \cdot 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$ и $N_A = 2 \cdot 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ соответственно.

Спектры КР были получены на установке Horiba LabRam HR800, оснащенной твердотельным лазером 532 nm и объективом ×100 (N.A. = 0.9), а также пьезоэлектрическим сканером, позволяющим производить пространственное картирование сигнала КР с нанометровой точностью позиционирования пятна накачки. Эксперимент проводился в геометрии обратного рассеяния, волновой вектор возбуждения был направлен вдоль оси вертикальных ННК. На рис. 1 приведены характерные спектры КР от одиночных вертикальных ННК из образцов № 1–5. Для получения спектров были записаны 2D карты сигнала КР в случайной области размером $3 \times 3\,\mathrm{mkm}^2$ с шагом 300 nm, после чего из этих карт были выбраны точки с наибольшей интегральной интенсивностью, отвечающие совпадению оси ННК и оптической оси объектива. Во время картирования объектив был сфокусирован на вершинах ННК, таким образом исключая вклад в спектры от подложки и двумерного паразитного слоя GaP. Полученные спектры нормированы от 0 до 1 для удобства восприятия. Они содержат 3 моды КР: поперечную оптическую (TO), поверхностную оптическую (SO) и продольную оптическую (LO). На образцах № 2–3 эти моды расположены на 366, 397 и $403\,\mathrm{cm}^{-1}$, что соответствует литературным данным по ННК GaP [9,10]. На образце № 1 наблюдается сдвиг SO и LO на 394 и $402\,\mathrm{cm}^{-1}$ соответственно, который может объясняться присутствием вюрцитной фазы, отмеченным в работе [6]. Интерес представляет соотношение интенсивностей LO и TO мод (LO/TO), которое находится в корреляции с предполагаемым уровнем легирования ННК. Так, для слаболегированных образцов № 1–2 это соотношение составляет соответственно 2.47 и 2.41, для образца № 3, умеренно легированного бериллием — 0.99, для образцов № 4–5, сильно легированных бериллием и кремнием — соответственно 0.33 и 0.18. На образцах № 4–5 также наблюдается выраженное затухание и уширение SO и LO, на рис. 1 цветными линиями для удобства показано их лоренцовское разложение.

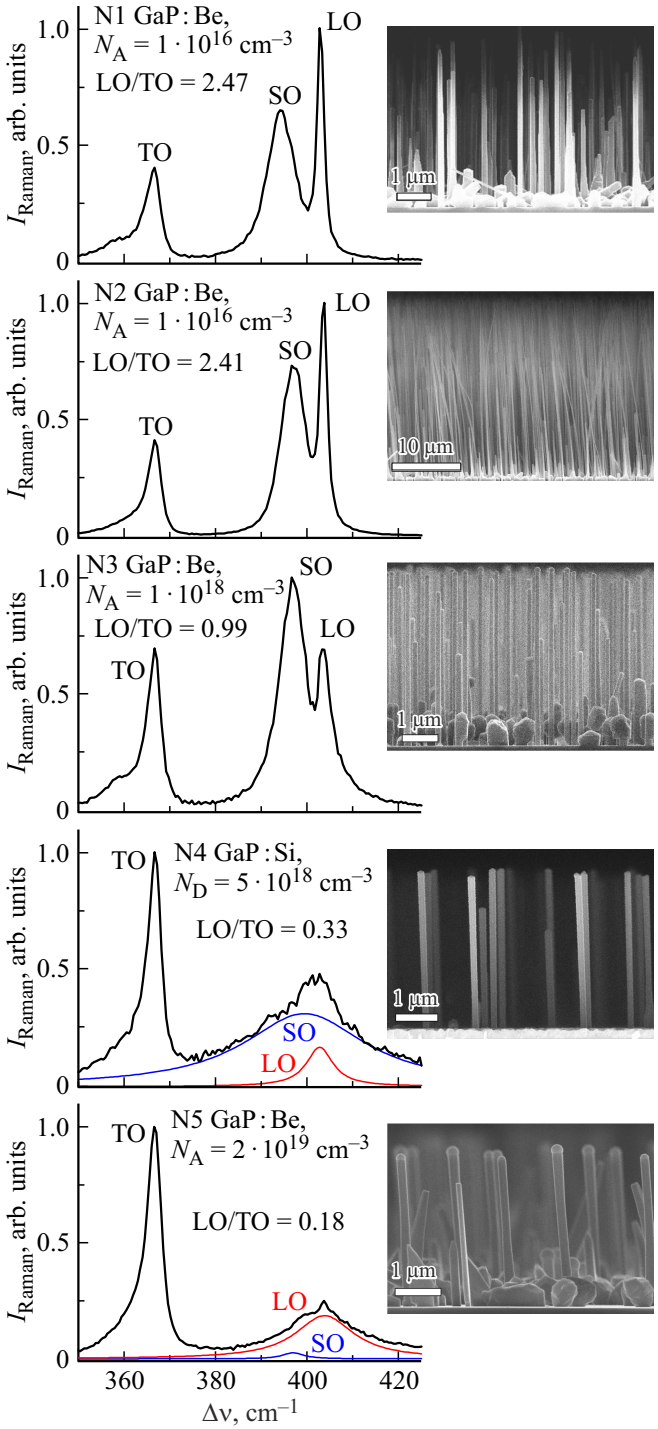

Рис. 1. Спектры КР одиночных вертикальных ННК GaP с различным уровнем легирования. На вставках приведены РЭМ изображения массивов ННК.

Наблюдаемое затухание и уширение LO пика с увеличением уровня легирования может быть свя-

Сравнение значений концентрации носителей, полученной методами проводящей АСМ и КР спектроскопии

	Уровень легирования, N, cm^{-3}				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Проводящая АСМ	$1 \cdot 10^{16}$ [6]	$1 \cdot 10^{16}$ [6]	$1 \cdot 10^{18}$ [7]	$5 \cdot 10^{18}$ [8]	$2 \cdot 10^{19}$ [8]
КР спектроскопия	$5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^{18}$	$6.2 \cdot 10^{18}$	$0.8 \cdot 10^{19}$

зано с фонон-плазмонным взаимодействием. Аналогичный эффект ранее наблюдался в ННК n-GaAs и p-GaAs [11,12], а также в высоколегированных подложках p-GaAs [13]. Комбинационное рассеяние от комбинированной плазмонно-LO фононной моды возникает ввиду модуляции оптической поляризуемости из-за атомных смещений и макроскопического продольного электрического поля. Комбинационное рассеяние Стоксовского LO пика в зависимости от частоты ω в присутствии фонон-плазмонного взаимодействия может быть представлено в виде [12]:

$$I_s(\omega) = \frac{A\omega\Gamma_p\omega_p^2[\omega_{\mathrm{TO}}^2(1+C)-\omega^2]}{D}, \quad (1)$$

$$D = [\omega^2(\omega_{\mathrm{LO}}^2-\omega^2)-\omega_p^2(\omega_{\mathrm{TO}}^2-\omega^2)+\gamma\Gamma_p\omega^2]^2 + [\Gamma_{p\omega}(\omega_{\mathrm{LO}}^2-\omega^2)+\gamma\omega(\omega_p^2-\omega^2)]^2. \quad (2)$$

Здесь A — константа, $\omega_{\mathrm{LO,TO}}$ — частоты продольных и поперечных оптических фононов, C — коэффициент Фауста–Генри, в фосфиде галлия равный -0.51 [14], γ — константа затухания LO моды, ω_p — плазменная частота, Γ_p — плазменная константа затухания, m^* — эффективная масса:

$$\omega_p^2 = \frac{pe^2}{\varepsilon_\infty\varepsilon_0 m^*}, \quad \Gamma_p = \frac{e}{\mu m^*},$$

$$m_e^* = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{m_t}+\frac{1}{m_l}\right)\right]^{-1}, \quad m_h^* = \frac{m_{lh}^{*3/2}+m_{hh}^{*3/2}}{m_{lh}^{*1/2}+m_{hh}^{*1/2}}. \quad (3)$$

LO компоненты спектров, показанных на рис. 1, были смоделированы с использованием уравнений (1)–(3). Для расчетов были использованы следующие фиксированные значения параметров: $C = -0.51$ [14], $\mu_e = \mu_h = 10\,\mathrm{cm}^2/(\mathrm{B}\cdot\mathrm{c})$, $m_t = 0.22m_0$, $m_l = 1.12m_0$, $m_{lh} = 0.14m_0$, $m_{hh} = 0.79m_0$, $m_e^* = 0.3m_0$, $m_h^* = 0.85m_0$, $\Gamma_p^{n\text{-GaP}} = 3110\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\Gamma_p^{p\text{-GaP}} = 1100\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\gamma = 1.1$ [15], значение плазменной частоты ω_p свободно изменялось. На рис. 2, a показана зависимость плазменной частоты ω_p от концентрации свободных носителей N в n- и p-GaP (синяя и черная кривая, соответственно). Далее на рис. 2, b–f приведены результаты моделирования LO моды для пяти образцов: на экспериментальные данные (черные кривые) наложены смоделированные пики (красные кривые), полученные путем варьирования параметра ω_p до наилучшего совпадения с экспериментом. Исходя из найденных значений ω_p

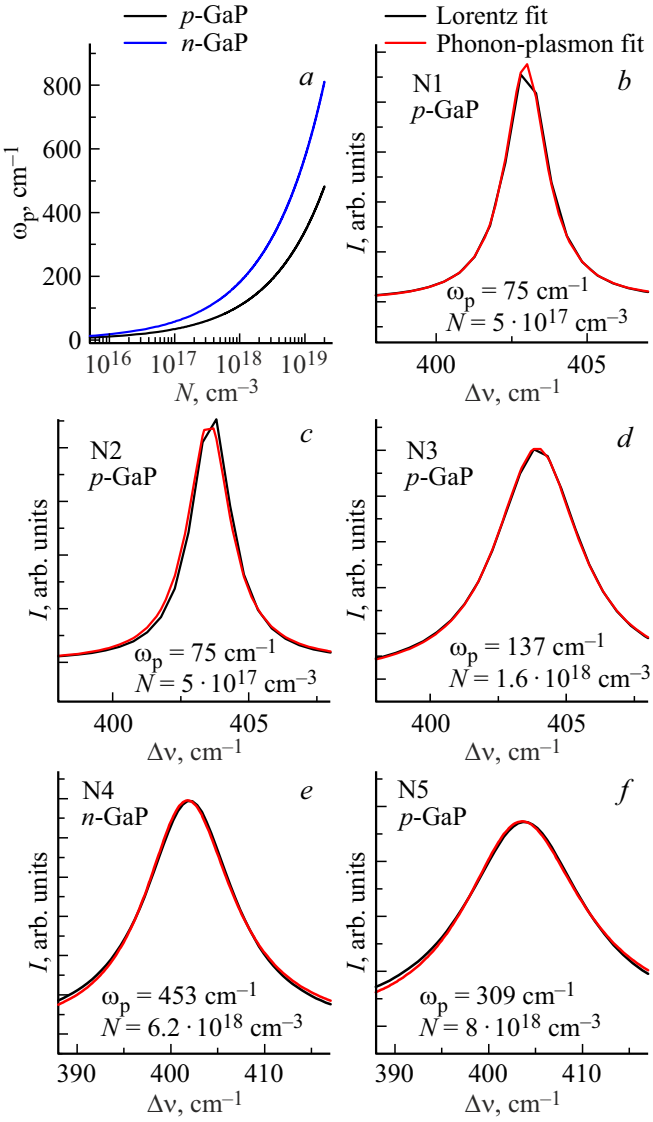

Рис. 2. (a) Зависимость плазменной частоты от уровня легирования для n- и p-GaP; (b–f) Функции Лоренца, соответствующие экспериментальным LO модам КР от ННК из образцов № 1–5 (черные кривые) и соответствующие им фонон-плазмонные моды, вычисленные с помощью уравнения 1 (красные кривые).

были получены значения концентрации свободных носителей, которые также приведены на рис. 2.

В таблице проведено сопоставление значений уровня легирования образцов № 1–5, полученных в ра-

ботах [6–8] с помощью проводящей АСМ с данными КР спектроскопии. Можно утверждать, что оценки, полученные двумя методами, находятся в согласии. Небольшое расхождение может объясняться дисперсией легирования в пределах одного массива. В то же время, для образцов № 1−2 оценка из спектров КР оказывается несколько завышенной, что может быть связано с ростом подвижности носителей на низких уровнях легирования, который не учитывался в моделировании.

3. Заключение

Исследованы спектры комбинационного рассеяния от одиночных нитевидных нанокристаллов GaP из 5 массивов, характеризующихся разным уровнем и типом легирования. Показано, что LO мода претерпевает затухание и уширение при высоком легировании ННК, не зависимо от его типа, что объясняется в рамках модели фонон-плазмонного взаимодействия. На основании полученных спектров проведена оценка уровня легирования ННК, находящаяся в согласии с полученными ранее результатами проводящей атомно-силовой микроскопии. Таким образом, спектры КР могут быть использованы как дополнительный инструмент определения уровня легирования ННК.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-72-01082, https://rscf.ru/project/23-72-01082/.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Bolshakov, V. Fedorov, K.Y. Shugurov, A. Mozharov, G. Sapunov, I. Shtrom, M. Mukhin, A. Uvarov, G. Cirlin, I. Mukhin. Nanotechnology **30**, *39*, 395602 (2019).
[2] H.J. Joyce, J. Wong-Leung, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish. Nano letters **10**, *3*, 908 (2010).
[3] N. Akopian, G. Patriarche, L. Liu, J.-C. Harmand, V. Zwiller. Nano letters **10**, *4*, 1198 (2010).
[4] L.N. Quan, J. Kang, C.-Z. Ning, P. Yang. Chem. Rev. **119**, *15*, 9153 (2019).
[5] W. Kim, L. Güniat, A. Fontcuberta, I. Morral, V. Piazza. Appl. Phys. Rev. **8**, *1*, 011304 (2021)
[6] V. Sharov, P. Alekseev, V. Fedorov, M. Nestoklon, A. Ankudinov, D. Kirilenko, G. Sapunov, O. Koval, G. Cirlin, A. Bolshakov. Appl. Surf. Sci. **563**, 150018 (2021).
[7] V. Sharov, P. Alekseev, V. Fedorov, I. Mukhin. (IOP Publishing, 2021) Vol. 2086 p. 012207.
[8] V. Sharov, K. Novikova, A. Mozharov, V. Fedorov, D. Kirilenko, P. Alekseev, I. Mukhin. Scripta Materialia **248**, 116128 (2024).
[9] R. Gupta, Q. Xiong, G. Mahan, P. Eklund. Nano Lett. **3**, *12*, 1745 (2003).
[10] V.A. Sharov, A.M. Mozharov, V.V. Fedorov, A. Bogdanov, P.A. Alekseev, I.S. Mukhin. Nano letters **22**, *23*, 9523 (2022).
[11] B. Ketterer, E. Uccelli, A.F. i Morral. Nanoscale **4**, *5*, 1789 (2012).
[12] N.I. Goktas, E.M. Fiordaliso, R. LaPierre. Nanotechnology **29**, *23*, 234001 (2018).
[13] A. Mlayah, R. Carles, G. Landa, E. Bedel, A. Muñoz-Yagüe. J. of Appl. Phys. **69**, *7*, 4064 (1991).
[14] C. Flytzanis. Phys. Rev. Let. **23**, *23*, 1336 (1969).
[15] D. Lockwood, G. Yu. N. Rowell. Solid State Commun. **136**, *7*, 404 (2005).

Редактор К.В. Емцев