Комбинационное рассеяние света в тонких пленках GaInAsBi на подложке GaAs

© *А.С. Пащенко*

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: semicondlab@yandex.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2026 г.
В окончательной редакции 21 июня 2026 г.
Принята к публикации 23 октября 2026 г.

Методом комбинационного рассеяния света исследована локальная структура GaInAsBi-пленок на GaAs(100). Анализ спектров показал, что структура материала сформирована несколькими механизмами. Обнаружение LO-моды GaInAs подтверждает успешное включение In в III подрешетку. Внедрение Bi проявляется в двух формах: в узлах решетки и в виде кластеров. Критически важным результатом является появление GaAs-подобной TO-моды, которая, будучи активирована упорядочением типа CuPt, служит прямым спектральным доказательством локального нарушения симметрии. Эти результаты позволяют установить прямую связь между механизмами роста, локальным упорядочением и оптическими свойствами GaInAsBi.

Ключевые слова: GaInAsBi, комбинационное рассеяние света, соединения III–V, структурное упорядочение, полупроводниковые твердые растворы.

DOI: 10.61011/FTP.2026.06.63894.9744

1. Введение

Актуальность введения Bi в твердые растворы соединений III–V групп обусловлена существованием эффекта антипересечения валентной зоны при добавлении металлоидов в GaAs [1] и теоретически предсказанной возможностью преодоления нескольких фундаментальных недостатков светоизлучающих устройств ближнего и среднего инфракрасного диапазона, обусловленных оже-рекомбинацией и спин-орбитальным расщеплением в валентной зоне [2]. Кроме того, соединения с висмутом, из-за его большого физического размера, получили применение в новом классе сильно рассогласованных полупроводниковых сплавов (highly mismatched semiconductor alloys, HMAs) [3]. Это новый класс полупроводниковых материалов, в которых основные атомы кристаллической решетки соединений III–V частично заменены атомами с совершенно другой электроотрицательностью и (или) ионным радиусом. Однако, несмотря на теоретическую привлекательность GaInAsBi, механизм его структурного формирования и степень локального упорядочения остаются малоизученными. Это критически затрудняет точный контроль его оптических свойств и предсказание его характеристик.

Эксперименты по выращиванию твердых растворов с висмутом и азотом показали, что внедрение этих атомов в кристаллическую решетку GaAs часто приводит к кластеризации и образованию дефектов [4–10]. Было показано, что при высоких концентрациях Bi появление кластеров и пар висмута приводит к значительному смешиванию края полосы легких дырок с резонансными состояниями Bi и затрудняет их четкую идентификацию.

Другим важным эффектом внедрения висмута в решетку соединений III–V является атомное упорядочение типа CuPt [6,7,11,12]. Неоднородное внедрение висмута из объема пленки на поверхность растущего слоя и особенности процесса ИЛН приводят к еще одной проблеме — формирование металлических капель на поверхности роста [13]. Они присущи как методу молекулярно-лучевой эпитаксии [9], так и методу газофазной эпитаксии из металлорганических соединений [14,15]. Таким образом, показано, что гомогенное включение Bi в GaAs труднодостижимо и требует очень сложных условий роста. В твердых растворах III–V–Bi может происходить неоднородное внедрение Bi на атомном уровне за счет образования пар ближайших соседей или, в большем масштабе, с образованием областей, богатых и обедненных Bi. Это приводит к появлению кластеров и образованию дефектов. Иными словами, структурные свойства твердых растворов с Bi существенно зависят от механизма внедрения атомов Bi.

Хорошо известно, что примеси замещения при низких долях включения создают локализованные колебательные моды в дополнение к изменению фононной структуры основного материала. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является мощным методом получения дополнительной информации о локальных колебательных модах в твердых телах. В данной работе представлены результаты исследований методом КРС локальной структуры твердого раствора GaInAsBi на подложке GaAs, выращенного методом импульсного лазерного напыления (ИЛН) [16]. Твердый раствор GaInAsBi является логическим развитием исследований тройного соединения GaAsBi, в котором был обнаружен предел ограничения концентрации Bi в 7 ат.%

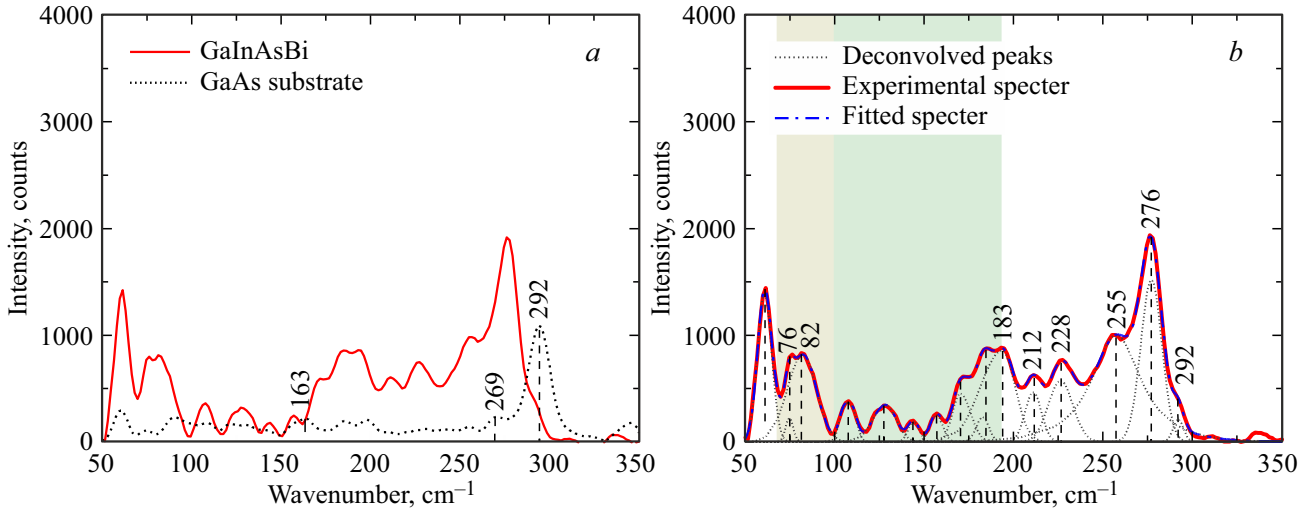


Рис. 1. Измеренные при комнатной температуре спектры КРС: *a* — пленки GaInAsBi и подложки GaAs(100); *b* — деконволюция спектра КРС от пленки GaInAsBi.

без ухудшения кристаллических свойств. Добавление In позволяет в большей степени воздействовать на уменьшение ширины запрещенной зоны при относительно небольших концентрациях висмута, что перспективно для реализации оптических свойств этого твердого раствора в инфракрасной области спектра. Однако индий также проявляет тенденцию к сегрегации [17]. Перечисленные выше факторы влияют на структурные свойства GaInAsBi и затрудняют выращивание пленок с высоким кристаллическим совершенством. Поэтому глубокое знание механизмов образования дефектов в III–V–Bi даст более полное понимание процессов внедрения висмута и улучшения кристаллической структуры пленок III–V–Bi.

Цель работы — выращивание твердого раствора GaInAsBi на подложке GaAs(001) методом ИЛН и исследование его локальной структуры методом КРС.

2. Эксперимент

Твердый раствор GaInAsBi был выращен методом ИЛН на полуизолирующей подложке GaAs с кристаллографической ориентацией (100). Концентрация висмута в мишени составляла 10 ат.%. В качестве источника распыления был использован Nd^{3+}:YAG-лазер с длиной волны 532 нм. Рост осуществлялся при остаточном давлении в камере 10^{-4} Па, температуре подложки 350 °C и лазерном флюенсе 2.3 Дж/см^2. Толщина выращенного слоя GaInAsBi была определена методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Jeol JEM–2100F и составляла 45 нм. Изучение локальной структуры выращенной пленки методом КРС было выполнено на спектрометре Ramos S120 (производство SOL Instruments) с использованием лазерного источника излучения 532 нм. Для уменьшения шума и снижения фоновой люминесценции измерение проводилось при низкой мощность лазера (≤ 5 мВт), с выдержкой 15 с и усреднением по 10 измерениям. Излучение фокусировалось объективом 50×, что обеспечивало пятно на пленке диаметром ≥ 1.2 мкм. Спектры КРС измерялись в геометрии обратного рассеяния. Точность контроля волнового числа ± 5 см$^{-1}$. Обработка спектров заключалась в приведении их к базовой линии и сглаживании фильтром Голея 5-го порядка. Для спектра от слоя GaInAsBi проводилась деконволюция, чтобы обнаружить скрытые моды.

3. Результаты и обсуждение

Для более качественного обнаружения вклада от GaInAsBi в спектр КРС были измерены спектры на пленке и на подложке GaAs(100). На рис. 1, *a* приведены спектры КРС гетероструктуры GaInAsBi/GaAs(100) в диапазоне 50–350 см$^{-1}$. В соответствии с правилами отбора для кристаллов со структурой цинковой обманки в плоскости (100) в геометрии обратного рассеяния разрешена только LO-мода. В спектре полуизолирующей подложки GaAs(100) (пунктирная черная линия, рис. 1, *a*) наблюдается два пика 1-го порядка (однофононное рассеяние) — 292 и 269 см$^{-1}$. Высокоинтенсивный пик на 292 см$^{-1}$ является продольной оптической модой LO фонона GaAs [18]. Слабый пик 269 см$^{-1}$ связан с запрещенной в данной геометрии рассеяния поперечной оптической модой TO фонона и, по-видимому, обусловлен слабым отклонением поверхности образца от идеальной геометрии обратного рассеяния. Появление фотовозбужденной фонон-плазмонной моды на этой частоте в объемном слое полуизолирующего GaAs мало вероятно из-за низкой концентрации носителей заряда. В спектре подложки GaAs(100) также наблю-

Описание спектра КРС GaInAsBi/GaAs

№	Измеренная частота, $см^{-1}$	Погрешность, $см^{-1}$	Фононная мода	Ссылки	Комментарий
1	292		LO GaAs (объемный)	[18]	
2	269		TO GaAs (объемный)	[18]	
3	276		TO GaAs (тонкая пленка)		Индуцированная Bi
4	255		LO $Ga_{1-x}In_xAs$		Индуцированная Bi
5	228		DATA	[19,20]	Индуцированные кластерами As
6	212	±5	LO GaBi	[21–24]	Индуцированная Bi
7	183		TO GaBi		Индуцированная Bi
8	163		2TA GaAs	[18,21]	Второй порядок
9	82		A_{1g} металлический Bi	[21,24]	Индуцированная Bi, кластеры Bi
10	76		E_g металлический Bi		Индуцированная Bi, кластеры Bi

дается слабая мода на частоте $163\,см^{-1}$, связанная с двухфотонным рассеянием с участием поперечных акустических фононов (2TA) с края зоны Бриллюэна [18]. Самый низкочастотный пик $61\,см^{-1}$, присутствующий в спектрах пленки и подложки, не является активной модой КРС и обусловлен работой краевого фильтра, отрезающего лазерное излучение. Таким образом, структура этого спектра полностью соответствует объемному полуизолирующему GaAs(100).

Структура спектра КРС пленки GaInAsBi (рис. 1, *a*, красная сплошная линия) существенно отличается от спектра подложки GaAs в интервале волновых чисел $150-350\,см^{-1}$ и $\sim 100\,см^{-1}$. Для него характерно существенное ослабление GaAs-подобной моды LO на $292\,см^{-1}$ и появление новой интенсивной моды на $276\,см^{-1}$, а также проявление новых артефактов из-за внедрения In и Bi. Для интерпретации структуры спектра КРС GaInAsBi была выполнена его деконволюция (рис. 1, *b*). В таблице приведено обобщенное описание спектра КРС GaInAsBi/GaAs.

Эффект внедрения висмута в твердый раствор GaInAsBi проявляется в спектре КРС в нескольких формах. Прежде всего он вызывает появление двух слабых пиков на частотах 183 и $212\,см^{-1}$, которые, согласно данным работ [21–24], могут быть соотнесены с колебательными модами TO- и LO-фононов GaBi соответственно. Новая мода при $276\,см^{-1}$, по-видимому, является GaAs-подобной TO-модой [24], которая активирована введением Bi и является проявлением упорядочения типа CuPt по плоскостям {111}. В высокосимметричных точках зоны Бриллюэна (например, Γ или X) часто наблюдается вырожденность мод, т. е. несколько мод имеют одинаковую частоту. Однако упорядочение типа CuPt возникает не как случайное замещение, а формируется как локальная, квазипериодическая структура в направлении [111]. Эта упорядоченная структура приводит к разрыву трансляционной симметрии. В результате фононные моды, которые в идеальном кристалле

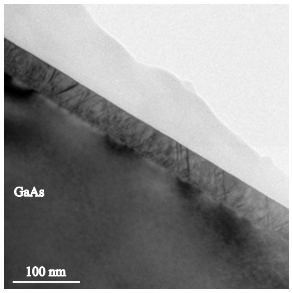


Рис. 2. Светлопольное изображение просвечивающей электронной микроскопии гетероструктуры GaInAsBi/GaAs.

были бы вырожденными или имели бы одну частоту, расщепляются. Наблюдаемая мода при $276\,см^{-1}$ — это проявление этого расщепления, что является прямым доказательством формирования локального структурного упорядочения в твердом растворе GaInAsBi. Для доказательства этого вывода было проведено исследование образца методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2).

На рис. 2 в сечении пленки GaInAsBi отчетливо видны косые полосы, которые упорядочены по {111} плотноупакованным плоскостям. Эти объекты и есть результат упорядочения типа CuPt в твердом растворе GaInAsBi, которые доказывают причину возникновения моды GaAs (TO) — $276\,см^{-1}$.

Две низкочастотные моды 76 и $82\,см^{-1}$ являются оптическими фононами металлического Bi — E_g и A_{1g} [21] соответственно. Иными словами, кроме встраивания висмута в узлы кристаллической решетки он присутствует в объеме пленки и в виде кластеров.

Эффект внедрения индия в подрешетку III группы проявляется в образовании двух характерных мод при 228 и $255\,см^{-1}$. Эти моды интерпретируются как колебательные моды твердого раствора $Ga_{1-x}In_xAs$. Их положение смещено относительно колебаний в объемном

InAs: LO — 238 см$^{-1}$, TO — 217 см$^{-1}$ [25]. В частности, пик при 255 см$^{-1}$ соответствует продольной оптической LO-моде твердого раствора $Ga_{1-x}In_xAs$. Это значение согласуется с теоретическими предсказаниями, полученными посредством линейной аппроксимации для LO-моды при концентрации $x_{In} \approx 0.7$ мол. доли (см. выражение (1)):

$$\omega_{LO}(x) = (1-x)\omega_{LO_{GaAs}} + x\omega_{LO_{InAs}} = 254.55\,\text{см}^{-1}. \quad (1)$$

Наблюдение этой моды является доказательством успешного и гомогенного включения индия в кристаллическую решетку GaInAsBi. Происхождение пика с волновым числом 228 см$^{-1}$ может быть объяснено лишь присутствием кластеров As в объеме пленки GaInAsBi, т. е. эта мода активирована разупорядочением в твердом растворе [19,20]. В дополнение к этому появление пиков в диапазоне 100–180 см$^{-1}$ также может быть обусловлено присутствием кластеров мышьяка.

4. Заключение

Таким образом, методом КРС исследована локальная структура твердого раствора GaInAsBi, выращенного на подложке GaAs(100) методом ИЛН. Спектр КРС GaInAsBi представляет собой суперпозицию нескольких физических эффектов. Наблюдение LO-моды GaInAs (255 см$^{-1}$) подтверждает успешное замещение In в III подрешетку, что свидетельствует о формировании основной матрицы GaInAs. Включение Bi в кристаллическую решетку твердого раствора GaInAsBi подтверждается обнаружением GaBi-подобных TO- и LO-мод. Появление и усиление GaAs-подобной TO-моды (276 см$^{-1}$) является прямым доказательством того, что внедрение висмута приводит к локальному нарушению симметрии в виде упорядочения типа CuPt, что подтверждается данными просвечивающей микроскопии. Обнаруженные спектральные особенности в диапазоне 70–180см$^{-1}$ служат „спектральным отпечатком“ локальных кластерных структур As и Bi. Метод КРС является чувствительным к локальным колебательным модам, однако он не дает информации о дальнем кристаллическом порядке или точной атомной конфигурации кристаллов. Поэтому для всестороннего исследования структуры и состава подобных твердых растворов GaInAsBi критически важно сочетать данные, полученные методом спектроскопии КРС с данными рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, что и станет предметом дальнейшего исследования.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Южного научного центра Российской академии наук, проект № 125011200148-9.

Благодарности

Автор выражает благодарность О.В. Девицкому, в.н.с. лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники ЮНЦ РАН за выращенные образцы. Просвечивающая электронная микроскопия выполнена в Федеральном центре коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Министерством образования и науки России (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI62119X0021) при ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Исследование комбинационного рассеяния света выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования ЮНЦ РАН.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] K. Alberi, J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, O.D. Dubon, S.P. Watkins, C.X. Wang, X. Liu, Y.-J. Cho, J. Furdyna. Phys. Rev. B, **75** (4), 045203 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.045203

[2] C.A. Broderick, M. Usman, E.P. O'Reilly. *Theory of the Electronic Structure of Dilute Bismide Alloys: Tight-Binding and* k–p *models*. In: *Bismuth-Containing Compounds*, ed. by H. Li, Z. Wang. Springer Series in Materials Science (N.Y., Springer, 2013) v. 186. DOI: 10.1007/978-1-4614-8121-8_3

[3] W. Walukiewicz, J.M.O. Zide. J. Appl. Phys., **127** (1), 010401 (2020). DOI: 10.1063/1.5142248

[4] K.K. Nagaraja, Y.A. Mityagin, M.P. Telenkov, I.P. Kazakov. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., **42** (3), 239 (2017). DOI: 10.1080/10408436.2016.1186007

[5] T.J.F. Verstijnen, D. Tjeertes, A.D. Rice, K. Alberi, P.M. Koenraad. Phys. Rev. Mater., **8** (5), 054605 (2024). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.8.054605

[6] D.F. Reyes, F. Bastiman, C.J. Hunter, D.L. Sales, A.M. Sanchez, J.P. David, D. González. Nanoscale Res. Lett., **9** (1), 23 (2014). DOI: 10.1186/1556-276X-9-23

[7] J. Occena, T. Jen, H. Lu, B.A. Carter, T.S. Jimson, A.G. Norman, R.S. Goldman. Appl. Phys. Lett., **113** (21), 211602 (2018). DOI: 10.1063/1.5045606

[8] D.L. Sales, E. Guerrero, J.F. Rodrigo, P.L. Galindo, A. Yáñez, M. Shafi, A. Khatab, R.H. Mari, M. Henini, S. Novikov, M.F. Chisholm, S.I. Molina. Appl. Phys. Lett., **98** (10), 101902 (2011). DOI: 10.1063/1.3562376

[9] B.A. Carter, V. Caro, L. Yue, C.R. Tait, J.M. Millunchick. J. Cryst. Growth, **548** (10), 125815 (2020). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125815

[10] G. Ciatto, M. Thomasset, F. Glas, X. Lu, T. Tiedje. Phys. Rev. B, **82** (20), 201304(R) (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.201304

[11] B.A. Philips, A.G. Norman, T.Y. Seong, S. Mahajan, G.R. Booker, M. Skowronski, J.P. Harbison, V.G. Keramidas. J. Cryst. Growth, **140** (3–4), 249 (1994). DOI: 10.1016/0022-0248(94)90297-6

[12] S.B. Zhang, A. Zunger. Appl. Phys. Lett., **71** (5), 677 (1997). DOI: 10.1063/1.119827
[13] J. Puustinen, J. Hilska, M. Guina. J. Cryst. Growth, **511**, 33 (2019). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.01.010
[14] P. Ludewig, Z.L. Bushell, L. Nattermann, N. Knaub, W. Stolz, K. Volz. J. Cryst. Growth, **396**, 95 (2014). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.03.041
[15] E. Sterzer, N. Knaub, P. Ludewig, R. Straubinger, A. Beyer, K. Volz. J. Cryst. Growth, **408**, 71 (2014). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.09.006
[16] A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, M.L. Lunina, E.M. Danilina, O.S. Pashchenko, B. Ber, V.I. Sakharov. Vacuum, **227** (2024). DOI: 10.1016/j.vacuum.2024.113372
[17] S. Martini, A.A. Quivy, M.J. da Silva, T.E. Lamas, E.C.F. da Silva, J.R. Leite, E. Abramof. J. Appl. Phys., **94**, 7050 (2003). DOI: 10.1063/1.1621738
[18] T. Sekine, K. Uchinokura, E. Matsuura. J. Phys. Chem. Solids, **38** (9), 1091 (1977). DOI: 10.1016/0022-3697(77)90216-5
[19] P. Verma, K. Oe, M. Yamada, H. Harima, M. Herms, G. Irmer. J. Appl. Phys., **89** (3), 1657 (2001). DOI: 10.1063/1.1336561
[20] J.S. Lannin. Phys. Rev. B, **15** (8), 3863 (1977). DOI: 10.1103/PhysRevB.15.3863
[21] M. Jansson, V.V. Nosenko, G.Y. Rudko, F. Ishikawa, W.M. Chen, I.A. Buyanova. Sci. Rep., **13**, 12880 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-40217-2
[22] S. Alhassan, D. de Souza, A. Alhassni, A. Almunyif, S. Alotaibi, A. Almalki, M. Alhuwayz, I.P. Kazakov, A.V. Klekovkin, V.I. Tsekhosh, I.A. Likhachev, E.M. Pashaev, S. Souto, Y. Galvão Gobato, N. Al Saqri, H. Vinicius A. Galeti, F. Al Mashary, H. Albalawi, N. Alwadai, M. Henini. J. Alloys Compd., **885**, 161019 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161019
[23] J.A. Steele, R.A. Lewis, M.O. Henini, M. Lemine, A. Alkaoud. J. Appl. Phys., **114**, 193516 (2013). DOI: 10.1063/1.4831947
[24] A. Vaitkevičius, A. Špokas, A. Zelioli, U. Cibulskaitė, A. Bičiunas, E. Dudutienė, B. Čechavičius, M. Skapas, A. Čerškus, M. Talaikis, P. Baranowski, P. Wojnar, R. Butkute. Surf. Interf., **68**, 106586 (2025).
[25] H. Liu, Y. Zhang, E.H. Steenbergen, S. Liu, Z. Lin, Y.-H. Zhang, J. Kim, M.H. Ji, T. Detchprohm, R.D. Dupuis, J.K. Kim, S.D. Hawkins, J.F. Klem. Phys. Rev. Appl., **8** (3), 034028 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.8.034028

Редактор А.Н. Смирнов

Raman scattering in GaInAsBi thin films on a GaAs substrate

A.S. Pashchenko

Federal Research Center Southern Scientific Center,
Russian Academy of Sciences,
344006 Rostov-on-Don, Russia

Abstract The local structure of GaInAsBi films on GaAs(100) has been investigated using Raman scattering. Spectral analysis revealed that the structure of the material is a superposition of several physical effects. The detection of the LO mode of GaInAs confirms the successful incorporation of In into the III sublattice. Bi incorporation manifests itself in two forms: at lattice sites and as clusters. A critical result is the emergence of a GaAs-like TO mode, which, when activated by CuPt-type ordering, serves as direct spectral evidence of local symmetry breaking. These results establish a direct link between the growth mechanisms, local ordering, and the optical properties of GaInAsBi.