

УДК 621.315.592.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ НА СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ GaAs, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2024 г. А. Д. Максимов¹*, Ю. И. Тарасов¹,
Н. А. Санжаровский¹, К. А. Чусовская¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*e-mail: maksimov_a@mirea.ru

Поступила в редакцию 10.03.2024 г.

После доработки 16.07.2024 г.

Принята к публикации 17.07.2024 г.

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света, полученные на кристаллическом арсениде галлия, выращенном методом Чохральского. Обнаружено, что частота связанной колебательной плазмон-фононной моды с ростом концентрации электронов n возрастает и приближается к частоте моды поперечных колебаний при $n \sim 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Установлено, что рост концентрации дырок приводит к уширению пика продольных колебаний. При увеличении степени разупорядоченности наблюдалось снижение относительной интенсивности поперечной моды.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, арсенид галлия, дефекты, плазмоны, комбинационное рассеяние света

DOI: 10.31857/S0002337X24060018, EDN: MSWYXD

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время арсенид галлия является основой для создания быстродействующих устройств микро-, опто- и наноэлектроники. Полученные методом Чохральского объемные монокристаллы GaAs применяются в качестве подложек при последующем эпитаксиальном росте приборных структур [1]. Так как при подобном росте эпитаксиальный слой “наследует” параметры подложки, итоговые характеристики изделий сильно зависят от качества исходного монокристаллического GaAs [2].

Рамановская спектроскопия является современным и экспрессным методом исследования веществ и структур [3]. Она позволяет получать информацию о структуре и свойствах материалов, основываясь на их спектрах испускания. Легирование донорными или акцепторными примесями, наличие внутренних напряжений, дефектов и деформаций оказывает значительное влияние на колебательные и электронные состояния [4]. В результате спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света представляет широкие возможности для исследования полупроводниковых материалов и структур [5].

Цель работы – исследование образцов арсенида галлия, полученных методом Чохральского при различных условиях, методом КР света.

GaAs кристаллизуется в структуре цинковой обманки (пр. гр. $F\bar{4}3m$). Эта структура включает два типа атомов в элементарной ячейке и, согласно теории групп, имеет три акустические (одна продольная TA и две поперечные LA) и три оптические (одна TO и 2 LO) колебательные моды. Однако правило отбора допускает в спектрах КР только продольные оптические (LO) фоннные моды с поверхности (100), поперечные оптические (TO) фоннные моды с поверхности (110), а с поверхности (111) – как LO -, так и TO -фоннные моды [6]. Также частота рамановских фоннных полос является функцией межатомных сил. Любое изменение длины связи (например, из-за напряжения/деформации, повреждения, аморфизации и т.д.) влияет на спектры КР света. Возрастающий уровень аморфизации приводит к смещению частоты мод LO -фононов в низкочастотную область, к уширению спектральных полос и, в пределе, к исчезновению LO -моды [7].

В полярных полупроводниках, таких как GaAs, LO -фононы сильно взаимодействуют с коллективными колебаниями системы свободных носителей заряда (плазмонов) [8]. Степень взаимодействия является наибольшей, когда две моды имеют сравнимые энергии и сильно зависит от концентрации свободных носителей заряда. Для n -GaAs это приводит к двум ветвям, связанным с LO -плазмон: L_+ (верхняя) и L_- (нижняя), при собственной плазменной частоте ω_p . Возникновение двух плазмонных мод происходит из-за фотон-фононного взаимодействия и результирующего типичного расщепления дисперсионного соотношения в соответствии с правилом фон Неймана [9]. При низкой концентрации носителей заряда энергия плазмона зависит от концентрации носителей как квадратный корень. При более высокой концентрации носителей заряда, когда энергия плазмона приближается к энергии LO -фононов, образуется смешанное плазмон-фононное состояние с двумя ветвями, так что дисперсионные кривые фонона и плазмона не пересекаются. Частоты плазмонных колебаний можно рассчитать по уравнению [10]:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2}(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2) \pm \sqrt{(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2)^2 - 4\omega_p^2\omega_{TO}^2}. \quad (1)$$

В данной работе частоты нормальных LO - и TO -мод, ω_{LO} и ω_{TO} , получены из измерений спектров КР образца нелегированного GaAs, полученного вертикальной кристаллизацией, с низкой концентрацией дефектов. Плазменная частота ω_p рассчитывается как

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_{opt}\epsilon_0 m_n}},$$

где n – концентрация носителей заряда, e – эффективный заряд [11], ϵ_{opt} – оптическая диэлектрическая постоянная, ϵ_0 – электрическая постоянная, m_n – эффективная масса носителя заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы GaAs, легированные донорными и акцепторными примесями, выращивались методом Чохральского в АО “Гиредмет”. Спектры КР измеряли на рамановском микроскопе Confotec DUO при комнатной температуре. Колебания возбуждались с помощью монохроматического лазера с длиной волны 532 нм. Концентрация носителей заряда и равномерность распределения примеси опреде-

лялись холловскими измерениями – изменение концентрации носителей заряда в разных точках образца незначительно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы с электронным типом проводимости. На рис. 1 представлены спектры КР для образцов n -GaAs<Te> с разной концентрацией свободных электронов, легированных теллуром. Образцами сравнения выбраны нелегированный i -GaAs, полученный методом вертикальной кристаллизации, и образец Poly GaAs<Te>, легированный теллуром, спектр КР на котором измерен в разупорядоченной области. Определенная методом Холла концентрация носителей заряда и рассчитанные отношения $I_{LO} / (I_{TO} + I_{LO})$ для всех образцов также представлены на рис. 1.

Из результатов измерений видно, что в спектрах КР нелегированного образца i -GaAs, ориентированного в направлении (100), ярко выражена только продольная оптическая LO -мода. При этом связанные плазмон-фононные моды отсутствуют полностью в силу незначительности концентрации свободных носителей заряда ($\sim 10^7$ см⁻³). Для образцов n -GaAs<Te>, также ориентированных в направлении [100] и легированных теллуром, с ростом концентрации свободных электронов значительно уменьшается отношение интенсивностей продольной к поперечной мод $I_{LO} / (I_{TO} + I_{LO})$.

Это обусловлено ростом интенсивности связанной плазмон-фононной моды ω_- , зависящей от концентрации свободных электронов. При этом наблюдается сдвиг ее частоты к частоте TO -моды. На рис. 2 представлены рассчитанные по выражению (1) зависимости частот плазмонной моды ω_p и плазмон-фононных мод ω_- и ω_+ от концентрации носителей заряда. Также представлена экспериментальная зависимость относительной интенсивности мод $I_{LO} / (I_{TO} + I_{LO})$ от концентрации электронов.

Сопоставление результатов расчета и измеренных частот связанной плазмон-фононной моды ω_- (рис. 2) подтверждает наблюдаемый сдвиг ее рамановского пика. Он показан на рис. 1 пунктирной линией.

Из данных рис. 1 видно, что для образца Poly GaAs<Te> LO -мода практически отсутствует. Однако концентрация электронов сопоставима с концентрацией в образце i -GaAs<Te>. Катастрофическое снижение интенсивности продольной

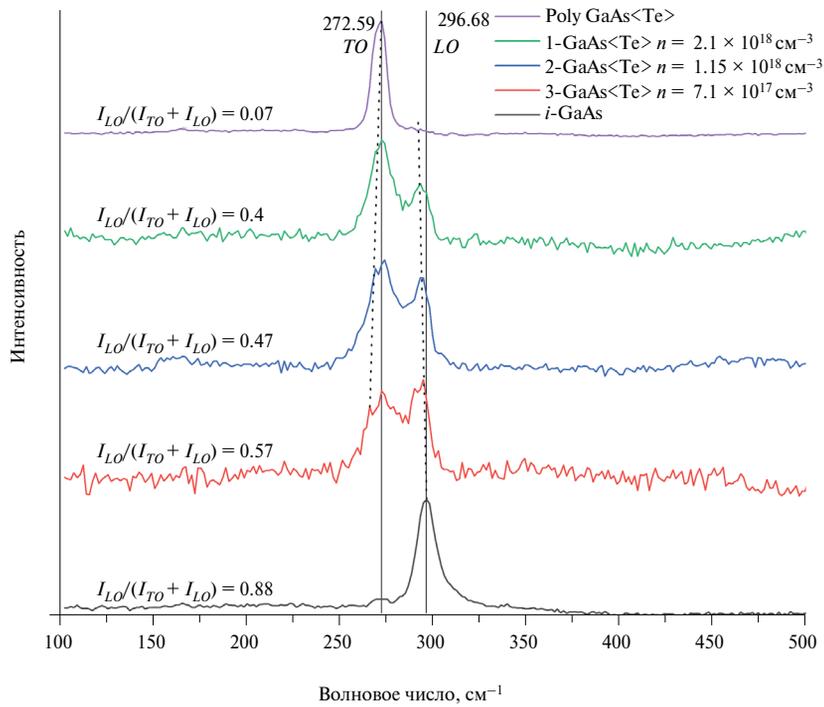


Рис. 1. Спектры КР образцов GaAs с разной концентрацией электронов: сплошными вертикальными линиями показаны положения пиков TO - и LO -мод, измеренных на референсном образце нелегированного GaAs; пунктиром показаны сдвиги максимума связанной плазмон-фононной ω_- (слева) и LO -мод (справа).

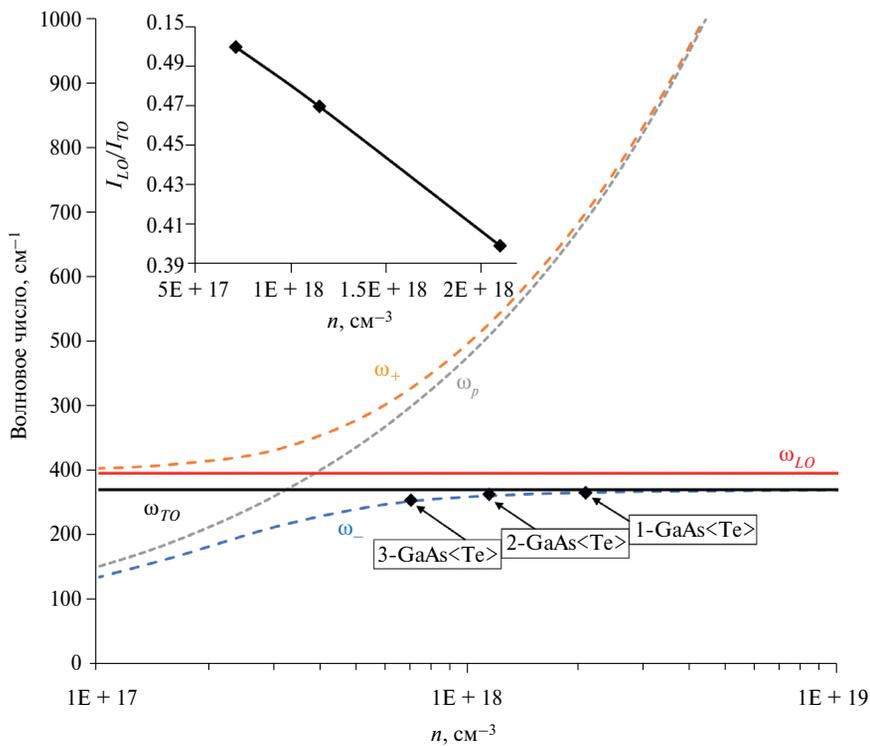


Рис. 2. Зависимости частот плазменной моды ω_p и плазмон-фононных мод ω_- и ω_+ от концентрации носителей заряда.

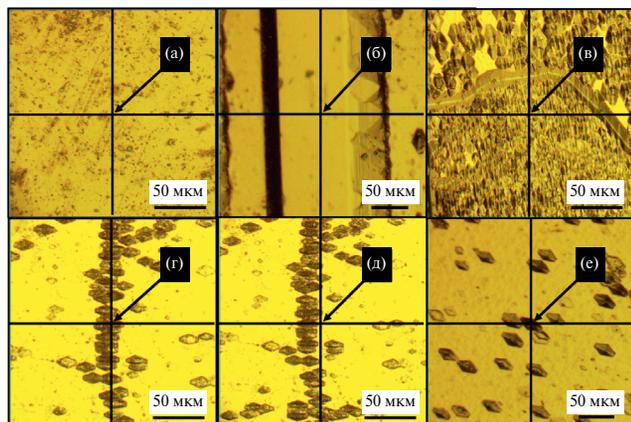


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образца GaAs<Te> (отмечены места съемки спектров КР): а – поликристаллическая область, б – центр ламели, в – скопление дислокаций, г – малоугловая граница, д – край малоугловой границы, е – дислокация.

оптической моды связано, по-видимому, с разупорядоченностью кристаллической структуры. Авторы [12] провели исследование влияния неоднородностей в образцах GaAs, полученных молекулярно-лучевой эпитаксией. Показано, что неоднородности в слое приводят к снижению LO -моды вплоть до полного исчезновения. Следуя их результатам, мы измерили спектры КР образца GaAs, легированного теллуром и ориентированного в направлении (100), с разными типами дефектов структуры (рис. 3).

Разные типы дефектов можно характеризовать разной степенью разупорядоченности кристаллической структуры в месте съемки спектров КР. Из полученных спектров КР (рис. 4) видно, что при переходе к более неупорядоченной структуре отношение $I_{LO} / (I_{TO} + I_{LO})$ снижается до значений порядка 0.1. Здесь следует учитывать, что под I_{TO} мы понимаем суммарную интенсивность поперечной моды и связанной плазмон-фононной моды ω_{-} , так как частоты этих мод практи-

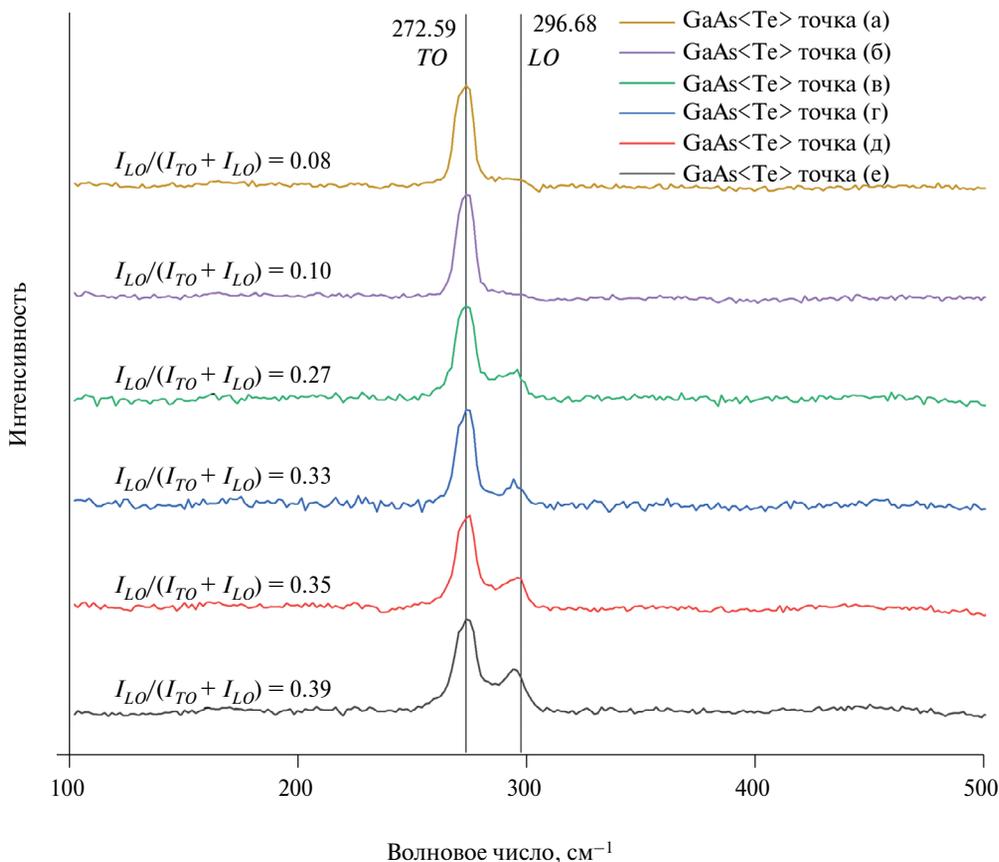


Рис. 4. Спектры КР образцов GaAs<Te>, полученные в точках с разными типами дефектов на поверхности (см. рис. 3).

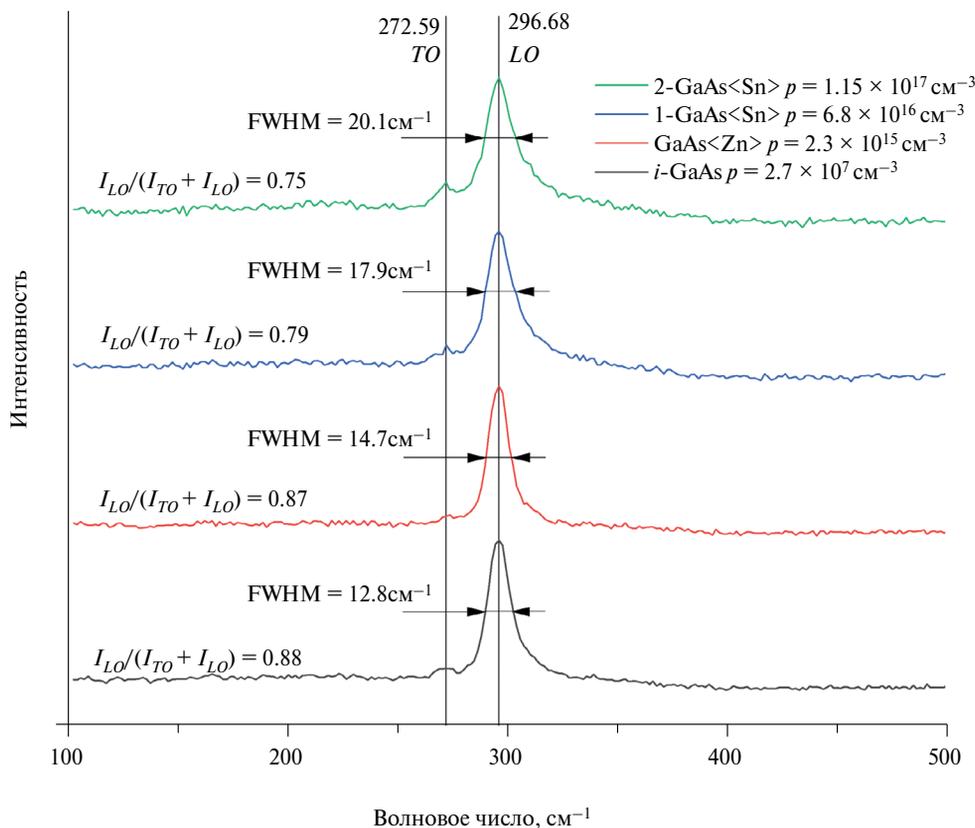


Рис. 5. Спектры КР образцов p -GaAs.

чески совпадают при концентрации электронов $\sim 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Уменьшение интенсивности продольной моды и снижение ее частоты связаны с увеличением доли разупорядоченной области по отношению к кристаллической и ориентированной в направлении $[100]$ в месте съемки спектров КР. Это согласуется с результатами [13].

Образцы с дырочным типом проводимости. На рис. 5 представлены спектры КР образцов p -GaAs, легированных акцепторными примесями. Все образцы ориентированы в направлении $[100]$ и имеют концентрацию дырок не больше $1.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

В спектрах КР всех образцов отсутствуют пики, соответствующие связанным плазмон-фононным модам. Это обусловлено тем, что эффективная масса дырки на порядок больше эффективной массы электрона, поэтому при сопоставимых концентрациях носителей заряда плазменная частота ω_p будет модулироваться при меньших частотах. Соответственно, интенсивность связанной плазмон-фононной моды должна быть значительно меньше. Однако из данных рис. 5 видно, что с ростом concentra-

ции дырок наблюдается снижение интенсивности LO -моды и ее уширение, характеризуемое рассчитанной полушириной пика (FWHM). Оба эти фактора, по-видимому, связаны с ухудшением кристаллического совершенства GaAs в результате легирования. Эти выводы хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований [14, 15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы спектры КР света, полученные на образцах GaAs с разным типом проводимости и разной концентрацией носителей заряда. Рассчитанные частоты связанных плазмон-фононных мод хорошо согласуются с результатами проведенных экспериментов. Показана возможность применения рамановской спектроскопии для идентификации дефектной структуры GaAs.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nguyen P. T., Dinh N. T., Ho K. H.* Effects of Electric Field and Device Size on the Electron Velocity in p-i-n GaAs Semiconductor // *Phys. Lett. A*. 2023. V. 490. P. 129174. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2023.129174>
2. *Lackner D., Urban T., Lang R., Pellegrino C., Ohlmann J., Dudek V.* Ultrafast GaAs MOVPE Growth for Power Electronics // *J. Cryst. Growth*. 2023. V. 613. P. 127201. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127201>
3. *Smith E., Dent G.* Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach. 2nd Ed. N.Y.:Wiley, 2019.
4. *Desnica U.V., Wagner J., Haynes T.E., Holland O.W.* Raman and Ion Channeling Analysis of Damage in Ion-Implanted GaAs: Dependence on Ion Dose and Dose Rate // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 71. № 6. P. 2591–2595. <https://doi.org/10.1063/1.351077>
5. *De Biasio M. et al.* Raman Spectroscopy for Thermal Characterization of Semiconductor Devices // *Next-Generation Spectroscopic Technologies XV*. 2023. V. 12516. P. 212–218. <https://doi.org/10.1117/12.2682223>
6. *Burns G., Dacol F.H., Wie C.R., Bursteint E., Cardona M.* Phonon Shifts in Ion Bombarded GaAs: Raman Measurements // *Solid State Commun.* 1987. V. 62. № 7. P. 449–454. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(87\)91096-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(87)91096-9)
7. *Brodsky M. H.* Raman Scattering in Amorphous Semiconductors // *Light Scattering in Solids I. Topics in Applied Physics*/Ed. Cardona M. V. 8. Berlin, Heidelberg: Springer, 1983.
8. *Olson C. G., Lynch D. W.* Longitudinal-Optical-Phonon-Plasmon Coupling in GaAs // *Phys. Rev.* 1969. V. 177. № 3. P. 1231. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.177.1231>
9. *Yu P., Cardona M.* Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010.
10. *Böer K.W., Pohl U.W.* Properties and Growth of Semiconductors // *Semiconductor Physics*. Cham: Springer, 2014.
11. *Adachi S.* GaAs, AlAs, and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Material Parameters for Use in Research and Device Applications // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 58. № 3. P. 1–29. <https://doi.org/10.1063/1.336070>
12. *Dobal P. S., Bist H. D., Mehta S. K., Jain R. K.* Inhomogeneities in MBE-Grown GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: A Micro-Raman Study // *Semicond. Sci. Technol.* 1996. V. 11. № 3. P. 315–322. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/11/3/008>
13. *Steele J. A., Lewis R. A., Henini M., Lemine O. M., Fan D., Mazur Yu. I., Dorogan V. G., Grant P. C., Yu S.-Q., Salamo G. J.* Raman Scattering Reveals Strong LO-phonon-hole-plasmon Coupling in Nominally Undoped GaAsBi: Optical Determination of Carrier Concentration // *Opt. Express*. 2014. V. 22. P. 11680–11689. <https://doi.org/10.1364/OE.22.011680>
14. *Takeuchi H., Sumioka T., Nakayama M.* Longitudinal Optical Phonon-Plasmon Coupled Mode in Undoped GaAs/n-Type GaAs Epitaxial Structures Observed by Raman Scattering and Terahertz Time-Domain Spectroscopic Measurements: Difference in Observed Modes and Initial Polarization Effects // *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* 2017. V. 7. № 2. P. 124–130. <https://doi.org/10.1109/TTHZ.2017.2650220>
15. *Duan J., Wang C., Vines L., Rebohle L., Helm M., Zeng Y., Zhou S., Prucna S.* Increased Dephasing Length in Heavily Doped GaAs // *New J. Phys.* 2021. V. 23. P. 083034. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/ac1a98>