

## ОПТИКО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИЗМЕРЕНИЙ

УДК 538.958

### УСИЛЕНИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В НАНОПРОВОЛОКАХ GaP С ГАЛЛИЕВОЙ КАПЛЕЙ

© А. В. Тараненко<sup>1, 2</sup>, Л. С. Басалаева<sup>1</sup>, В. В. Фёдоров<sup>3</sup>,  
В. С. Тумашев<sup>1</sup>, А. Г. Милёхин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет,  
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский Академический университет им. Ж. И. Алфёрова,  
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8

E-mail: milekhin@isp.nsc.ru

Представлены результаты исследования структурных и оптических свойств массивов и одиночных нанопроволок (НП) GaP ориентации (111) с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Массивы НП GaP были выращены на подложке Si(111) методом самокаталитического роста по механизму пар — жидкость — кристалл. Одиночные НП GaP были механически перенесены на золотую поверхность. В спектрах КРС НП GaP наблюдались моды поперечных (ТО), продольных (ЛО) и поверхностных (СО) оптических фононов. Обнаружено поверхностно-усиленное КРС фононными модами GaP вблизи галлиевой капли, обусловленное возникающим локализованным поверхностным плазмонным резонансом в капле. Получены карты КРС НП GaP для различной геометрии рассеяния. Коэффициент усиления сигнала КРС для НП GaP диаметром 104 и 60 нм достигает значений ~11 и 6 соответственно.

*Ключевые слова:* комбинационное рассеяние света, атомно-силовая микроскопия, нанопроволока, наночастица, фононы.

DOI: 10.15372/AUT20240410

EDN: OWWZPP

**Введение.** Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы, или нанопроволоки (НП), обладают уникальными механическими, оптическими, электрическими, магнитными свойствами [1]. Высокое кристаллографическое совершенство, возможность контроля структурных параметров и доступность синтеза упорядоченного массива НП делают данные структуры привлекательными для обширного ряда применений [1–3]. В качестве материала для синтеза НП успешно используется GaP [4]. Отличие постоянных кристаллической решётки GaP и Si невелико и составляет 0,37 %, что делает GaP перспективным полупроводниковым материалом для широко распространённой кремниевой технологии [5]. Однако GaP — непрямозонный полупроводник, вероятность излучательной рекомбинации носителей заряда мала, что затрудняет применение НП GaP в конструкции оптоэлектронных устройств, таких как светодиоды [6]. Для решения данной проблемы могут быть использованы разные подходы, как, например, синтез НП GaP в гетероструктуре с прямозонными материалами [7] или в вюрцитной кристаллической фазе [8, 9].

Спектроскопия КРС является эффективным неразрушающим методом, позволяющим характеризовать оптические и электронные свойства полупроводниковых структур, включая массивы наноструктур. Так, известно о применении микроКРС для качественного

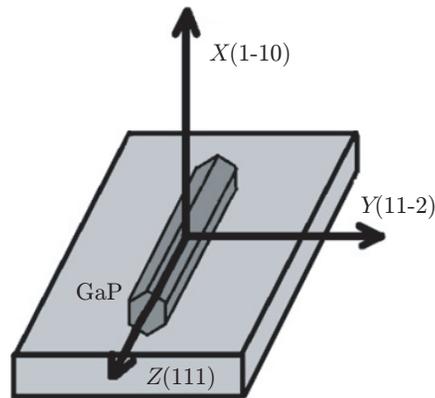


Рис. 1. Направление осей НП для обозначения геометрии Порто

анализа упругих деформаций изогнутых НП GaP микронной длины [10]. Стоит отметить, что объёмный GaP изучается уже довольно давно, и его спектр КРС впервые получен ещё в 1965 г. [11]. Однако применение спектроскопии КРС для изучения фононного спектра одиночной наноструктуры ограничено из-за её слабого оптического отклика.

Для повышения чувствительности метода используют спектроскопию гигантского КРС (ГКРС), основанного на явлении локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), в том числе и для изучения фононного спектра НП [12]. Методом численного моделирования было установлено, что наличие у НП GaP плазмонной металлической наночастицы, связанное с особенностями роста, приводит к возникновению ЛППР [13]. Металлическая наночастица участвует в процессе синтеза НП с помощью механизма пар — жидкость — кристалл (ПЖК) [14]. При самокаталитическом росте НП GaP в качестве материала для металлической наночастицы выступает Ga [15, 16]. Такие НП обладают высоким кристаллическим совершенством и привлекательны для наноэлектроники [17]. При этом совмещение НП с плазмонной частицей может быть использовано не только для усиления сигнала КРС НП, но и для управления светом на наномасштабе в волноводной наноструктуре в приборах оптоэлектроники и фотоники. Другой возможностью усиления сигнала КРС и фотолюминесценции (ФЛ) в нанопроволоках является использование метода наноКРС или наноФЛ, при котором металлизированное острие иглы атомно-силового микроскопа играет роль плазмонной частицы [18].

Известно, что в геометрии обратного рассеяния  $\bar{x}(zz)x$  (ориентация осей представлена на рис. 1) интенсивность КРС на оптических фонах максимальна, а в геометрии  $\bar{x}(zy)x$  — минимальна [10, 19]. Предполагается, что наличие галлиевой капли приведёт к усилению сигнала КРС при произвольном направлении поляризации. В [7] исследовались НП GaP с галлиевой каплей одного размера, перенесённые на стекло с ITO-покрытием (ITO — indium tin oxide), и наблюдалось увеличение сигнала КРС оптическими фонами GaP вблизи галлиевой капли.

Целью представленной работы является определение зависимости оптических свойств НП GaP от их структурных параметров и исследование ГКРС оптическими фонами НП GaP с галлиевой каплей разных размеров при различной геометрии рассеяния.

**Экспериментальная часть.** Массивы исследуемых НП GaP были синтезированы на подложках Si(111) методом самокаталитической молекулярно-лучевой эпитаксии с помощью механизма ПЖК, описанного в [20]. На рис. 2, *a*, *b* показаны изображения двух массивов НП GaP разных диаметров, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Массивы представляют собой плотно расположенные вертикальные НП GaP со структурой цинковой обманки высотой  $\sim 4$  мкм. Средний диаметр НП GaP в

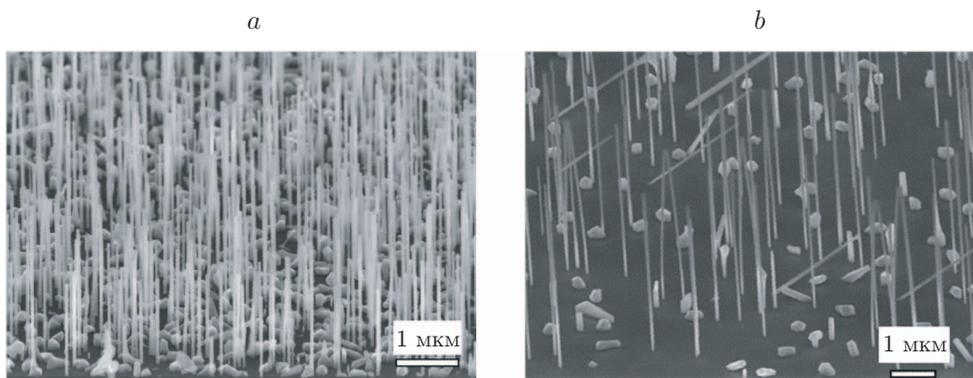


Рис. 2. СЭМ-изображения массива НП GaP диаметром 104 (a) и 60 нм (b). Вид сбоку

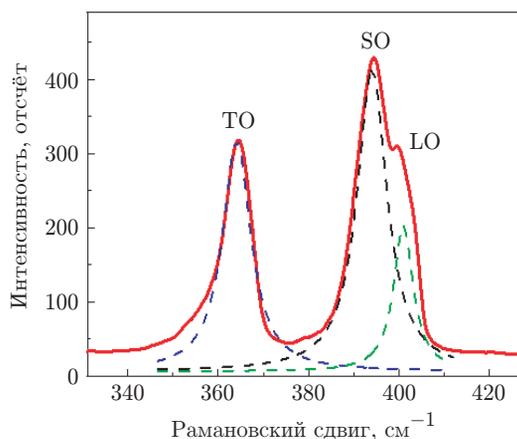


Рис. 3. Спектр КРС массива НП GaP диаметром 104 нм

массивах, определённый из СЭМ-изображений, составил 104 и 60 нм соответственно. Эксперименты КРС и АСМ проводились на установке HORIBA XploRA Plus, которая состоит из КРС-спектрометра, снабжённого оптическим микроскопом, и атомно-силового микроскопа. Спектры КРС получены с использованием твердотельного лазера на длине волны 532 нм мощностью 0,6–1,2 мВт и с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ . Такая плотность мощности не вызывает заметного нагрева нанопроволок, что проявляется в отсутствии заметного частотного сдвига фонных мод. По всей видимости, отсутствие значительного нагрева нанопроволоки связано с тем, что GaP имеет низкий коэффициент поглощения (по крайней мере на 4 порядка меньше, чем в GaAs [21]). Спектры КРС получены для массивов НП GaP двух диаметров в геометрии обратного рассеяния с применением неполяризованного лазерного излучения ( $\vec{z}(-, -)z$ ) с диаметром пятна  $\sim 1 \text{ мкм}$ . Для исследования одиночных наноструктур массивы НП GaP были перенесены механическим путём на кремниевую подложку, покрытую плёнкой золота толщиной 100 нм. Картирование одиночных НП GaP с помощью КРС-спектрометра проводилось в поляризованном свете с использованием оптического микроскопа с шагом 0,3 мкм.

**Результаты и обсуждение.** Спектр КРС для массива НП GaP диаметром 104 нм представлен на рис. 3. Данный спектр характеризуется тремя основными особенностями — колебательными модами поперечных (ТО), поверхностных (SO) и продольных (LO)



Рис. 4. АСМ-изображение НП GaP диаметром 104 нм

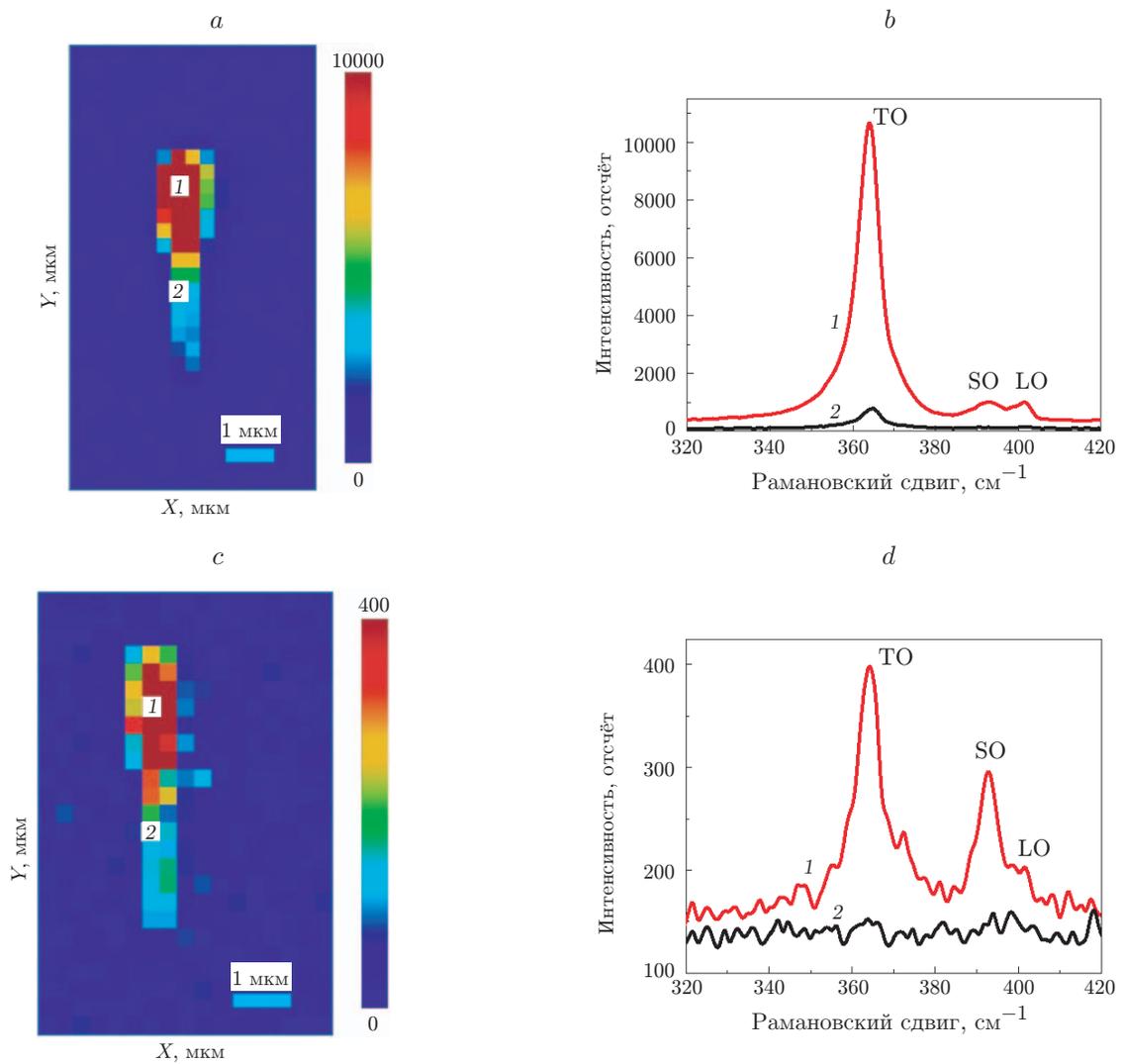


Рис. 5. Карты микроКРК и спектры КРК НП GaP диаметром 104 нм: *a*, *c* — карты микроКРК НП GaP в области TO-моды, записанные в геометрии  $\bar{x}(zz)x$  и  $\bar{x}(yu)x$  соответственно; *b*, *d* — спектры КРК для областей 1 и 2, отмеченных на картах *a* и *c*

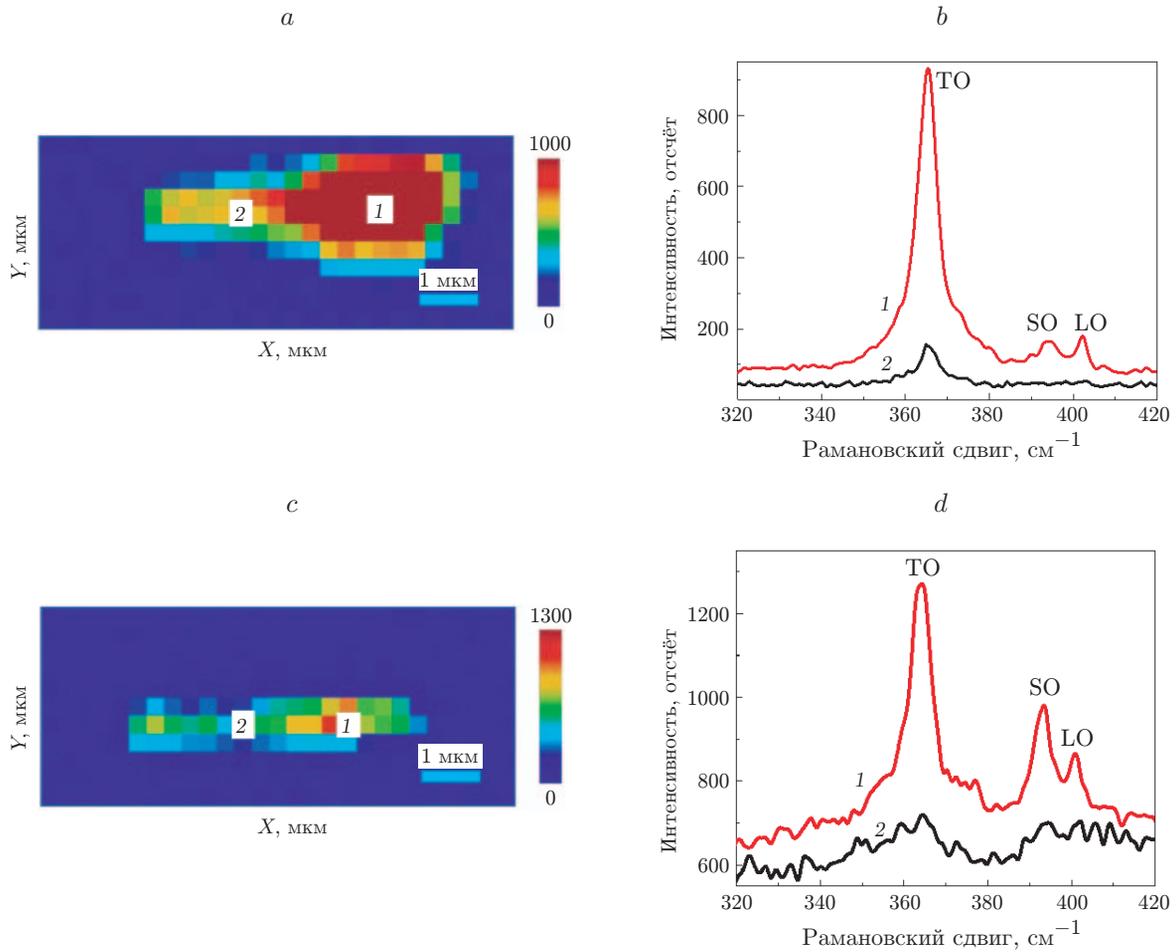


Рис. 6. Карты микроКРС и спектры КРС НП GaP диаметром 60 нм: *a, c* — карты микроКРС НП GaP в области ТО-моды, записанные в геометрии  $\bar{x}(zz)x$  и  $\bar{x}(yy)x$  соответственно; *b, d* — спектры КРС для областей 1 и 2, отмеченных на картах *a* и *c*

оптических фононов на частотах 365, 395 и 402 см<sup>-1</sup> соответственно. Частоты ТО- и LO-мод совпадают со значениями, характерными для объёмного GaP, так как для диаметра нанопроволок >10 нм эффекты локализации фононов пренебрежимо малы [22]. Интенсивная SO-мода [23] возникает на частоте между частотами ТО- и LO-фононов из-за большого отношения площади поверхности НП к объёму.

Типичное АСМ-изображение одиночной НП GaP диаметром 104 нм, перенесённой на подложку со слоем золота, представлено на рис. 4. На конце НП наблюдается утолщение, связанное с наличием галлиевой капли. Диаметр галлиевой капли НП GaP равен 130 нм. Заметим, что для НП диаметром 60 нм галлиевая капля не визуализируется в АСМ-эксперименте, но отчётливо проявляется в КРС-экспериментах. Это свидетельствует о том, что размер капли в этом случае не превышает 60 нм.

На рис. 5, 6 представлены спектры КРС отдельных НП диаметром 104 и 60 нм, записанные в геометрии рассеяния  $\bar{x}(zz)x$  и  $\bar{x}(yy)x$  соответственно, и по интенсивности наблюдаемых ТО-мод были получены карты микроКРС. Заметим, что соотношение интенсивностей фононных мод в спектрах от массива и отдельной НП различается, что обусловлено разными правилами отбора для КРС [24]. В случае отдельной НП интенсивность ТО-моды

в геометрии рассеяния  $\bar{x}(zz)x$  оказывается доминирующей.

В области галлиевой капли наблюдается значительное усиление интенсивности ТО-, SO- и LO-мод. В геометрии рассеяния  $\bar{x}(zz)x$  интенсивность мод КРС для НП диаметром 104 и 60 нм в области галлиевой капли (рис. 5, *a, b* и 6, *a, b*) возрастает в  $\sim 11$  и 6 раз. Различие в коэффициентах усиления можно объяснить различием в энергии ЛППР [25]. В случае НП диаметром 104 нм в геометрии рассеяния  $\bar{x}(zz)x$  (см. рис. 6, *a, b*) энергия ЛППР галлиевой капли оказывается ближе к энергии излучения (2,33 эВ (532 нм)), чем для НП диаметром 60 нм, что приводит к резонансному усилению сигнала ГКРС на оптических фонах НП GaP.

Спектры КРС, записанные в геометрии  $\bar{x}(yy)x$ , сигналы КРС от НП диаметром 104 нм вдали от капли не содержат выраженных фоновых мод, в то время как в области капли Ga наблюдается усиление интенсивности приблизительно в 10 раз больше уровня шумов (рис. 5, *d* и 6, *d*). Поэтому оценка величины коэффициента усиления (КУ) должна быть не менее этой величины. Отношение интенсивности ТО-моды к интенсивностям SO и LO в геометрии  $\bar{x}(yy)x$  (см. рис. 5, *d* и 6, *d*) меньше, чем в геометрии  $\bar{x}(zz)x$  (см. рис. 5, *b* и 6, *b*), что связано с разными правилами отбора [22]. Коэффициент усиления фоновых мод от НП диаметром 60 нм, полученный из спектров КРС, записанных в геометрии  $\bar{x}(yy)x$  (см. рис. 6, *d*), составляет около 5, что близко к величине, полученной для геометрии  $\bar{x}(zz)x$ . Этот результат неочевиден, поскольку НП представляют собой анизотропную структуру, КУ для НП определённого диаметра, полученные в разных геометриях рассеяния, оказываются равны. Вместе с тем в случае галлиевой капли шарообразной формы оптический КУ может быть независим от геометрии рассеяния. Кроме того, заметим, что спектры КРС для НП диаметром 104 нм демонстрируют увеличение интенсивности ТО-, LO-, SO-мод на конце НП без галлиевой капли, что, по всей видимости, вызвано нарушением правил отбора для КРС.

**Заключение.** В работе были изучены структурные и оптические свойства НП GaP методами АСМ и спектроскопии КРС. Соотношение интенсивностей ТО-, SO- и LO-мод изменялось для массивов вертикальных и одиночных НП в разных геометриях рассеяния, что обуславливается различием правил отбора. Обнаружено усиление интенсивности КРС модами оптических фононов в НП GaP с галлиевой каплей, свидетельствующее о наблюдении явления ГКРС. Коэффициент усиления для НП GaP диаметром 104 и 60 нм в геометрии рассеяния  $\bar{x}(zz)x$  составлял  $\sim 11$  и 6 соответственно, что может быть объяснено условиями ГКРС, близкими к резонансным.

**Финансирование.** Диагностика и оптические исследования были выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-12-00302). Эпитаксиальный синтез выполнен В. В. Фёдоровым при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант государственного задания № FSEG-2024-0017).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dasgupta N. P., Sun J., Liu C. 25th anniversary article: Semiconductor nanowires — Synthesis, characterization, and applications // Adv. Mater. 2014. **26**, Iss. 14. P. 2137–2184.
2. Azam Z., Singh A. Various Applications of Nanowires // Innovative Applications of Nanowires for Circuit Design. Ch. 2. Pennsylvania: IGI Global, 2021. P. 17–53. DOI: 10.4018/978-1-7998-6467-7.ch002.
3. Wang Z., Nabet B. Nanowire Optoelectronics // Nanophotonics. 2015. **4**, Iss. 4. P. 491–502.
4. Shi W. S., Zheng Y. F., Wang N. et al. Synthesis and microstructure of gallium phosphide nanowires // Journ. Vac. Sci. Technol. B. 2001. **19**, Iss. 4. P. 1115–1118.

5. **Schneider K., Welter P., Baumgartner Y. et al.** Gallium phosphide-on-silicon dioxide photonic devices // *Journ. Lightwave Technol.* 2018. **36**, Iss. 14. P. 2994–3002.
6. **Rizal U., Swain B. P., Swain B. S.** Gallium phosphide nanowires for optoelectronic devices // *Proc. of the Int. Conf. on Microelectron., Comput. and Commun. (MicroCom)*. Durgapur, India, 23–25 Jan., 2016. DOI: 10.1109/MicroCom.2016.7522443.
7. **Kuznetsov A., Roy P., Grudin D. V. et al.** Self-assembled photonic structure: A Ga optical antenna on GaP nanowires // *Nanoscale*. 2023. **15**, Iss. 5. P. 2332–2339.
8. **Maliakkal C. B., Gokhale M., Parmar J. et al.** Growth, structural and optical characterization of wurtzite GaP nanowires // *Nanotechnology*. 2019. **30**, N 25. 254002. DOI: 10.1088/1361-6528/ab0a46.
9. **Assali S., Zardo I., Plissard S. et al.** Direct band gap wurtzite gallium phosphide nanowires // *Nano Lett.* 2013. **13**, Iss. 4. P. 1559–1563.
10. **Sharov V. A., Bolshakov A. D., Fedorov V. V. et al.** Deep-Subwavelength Raman Imaging of the Strained GaP Nanowires // *Journ. Phys. Chem. C*. 2013. **124**, Iss. 25. P. 14054–14060.
11. **Krishnan R. S., Krishnamurthy N.** The Raman spectrum of gallium phosphide // *Journal de Physique*. 1965. **26**, N 11. P. 630–633.
12. **Milekhin A. G., Sveshnikova L. L., Duda T. A. et al.** Surface-enhanced Raman spectroscopy of semiconductor nanostructures // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2016. **75**. P. 210–222.
13. **Anikina M. A., Roy P., Kadinskaya S. A. et al.** Numerical study of GaP nanowires: Individual and coupled optical waveguides and resonant phenomena // *Nanomaterials*. 2022. **13**, Iss. 1. DOI: 10.3390/nano13010056.
14. **Дубровский В. Г., Цырлин Г. Э.** Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: рост, физические свойства и приложения. СПб.: УН-т ИТМО, 2019. 128 с.
15. **Cirlin G. E., Dubrovskii V. G., Samsonenko Yu. B. et al.** Self-catalyzed, pure zincblende GaAs nanowires grown on Si(111) by molecular beam epitaxy // *Phys. Rev. B*. 2010. **82**, Iss. 3. 035302. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.035302.
16. **Roy P., Bolshakov A. D.** Ga-GaP nanowire hybrid optical system for enhanced coupling, focusing and steering of light // *Journ. Phys. D: Appl. Phys.* 2020. **53**, Iss. 29. 295101. DOI: 10.1088/1361-6463/ab7d68.
17. **Fedorov V. V., Berdnikov Y., Sibirev N. V. et al.** Tailoring morphology and vertical yield of self-catalyzed GaP nanowires on template-free Si substrates // *Nanomaterials*. 2021. **11**, Iss. 8. DOI: 10.3390/nano11081949.
18. **Калачев И. В., Милёхин И. А., Емельянов Е. А. и др.** Спектроскопия комбинационного рассеяния света и фотолюминесценция нанопроволок GaAs // *Автометрия*. 2023. **59**, № 6. С. 3–11. DOI: 10.15372/AUT20230601.
19. **Wu J., Zhang D., Lu Q. et al.** Polarized Raman scattering from single GaP nanowires // *Phys. Rev. B*. 2010. **81**, Iss. 16. 165415. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.165415.
20. **Koval O. Y., Sapunov G. A., Fedorov V. V., Mukhin I. S.** Growth and optical properties of GaPN/GaP heterostructure nanowire array // *Journ. Phys.: Conf. Ser.* 2019. **1400**, Iss. 5. 055036. DOI: 10.1088/1742-6596/1400/5/055036.
21. **Stillman G. E., Robbins V. M., Tabatabaie N.** III-V compound semiconductor devices: Optical detectors // *IEEE Trans. Electron. Devices*. 1984. **31**, Iss. 11. P. 1643–1655.
22. **Xiong Q., Gupta R., Adu K. W. et al.** Raman spectroscopy and structure of crystalline gallium phosphide nanowires // *Journ. Nanosci. Nanotechnol.* 2003. **3**, N 4. P. 335–339.
23. **Gupta R., Xiong Q., Mahan G. D., Eklund P. C.** Surface optical phonons in gallium phosphide nanowires // *Nano Lett.* 2003. **3**, Iss. 12. P. 1745–1750. DOI: 10.1021/nl034842i.

24. **De Luca M., Zardo I.** Semiconductor nanowires: Raman spectroscopy studies // Raman Spectroscopy and Applications. Ed. K. Maaz. In Tech, 2017. DOI: 10.5772/65113.
25. **Cooper C. T., Rodriguez M., Blair S., Shumaker-Parry J. S.** Polarization anisotropy of multiple localized plasmon resonance modes in noble metal nanocrescents // Journ. Phys. Chem. C. 2014. **118**, Iss. 2. P. 1167–1173.

*Поступила в редакцию 28.05.2024*

*После доработки 03.06.2024*

*Принята к публикации 04.06.2024*

---