

09,03

Компьютерное моделирование структуры и рамановских спектров политипов GaAs

© М.Б. Смирнов¹, А.О. Кошкин¹, С.В. Карпов¹, Б.В. Новиков¹, А.Н. Смирнов², И.В. Штром^{1,3},
Г.Э. Цырлин¹⁻⁴, А.Д. Буравлев²⁻⁴, Ю.Б. Самсоненко²⁻⁴

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский академический университет,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: smirnomb@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 2 октября 2012 г.)

В окончательной редакции 22 ноября 2012 г.)

С использованием квантово-механических расчетов, основанных на теории функционала локальной плотности, изучены структура, энергия образования и рамановские спектры нескольких политипов GaAs (3C, 2H, 4H и 8H). Установлено, что энергия образования гексагональных политипов увеличивается с ростом длины периодичности, приближаясь к значению, соответствующему основному состоянию — структуре 3C. Показано, что вычисленные частоты нормальных колебаний разных политипов с хорошей точностью ($\pm 6 \text{ см}^{-1}$) согласуются со схемой сложения фононных ветвей. В рассчитанных рамановских спектрах политипов обнаружены новые линии (запрещенные в спектре 3C), которые могут служить характеристическими линиями иных политипов. Похожие линии можно обнаружить в рамановских спектрах нановискеров GaAs. Этот результат открывает новые перспективы применения рамановской спектроскопии для характеристики структуры этих нанообъектов.

1. Введение

Различные типы наноструктур, выращенных из кристаллических полупроводников III–V, давно привлекают к себе внимание в качестве новых перспективных материалов для оптоэлектроники. В последнее время значительный интерес проявляется к выращенным из этих материалов нановискерам (или квантовым проволокам) — нитевидным кристаллам с диаметром поперечного сечения от единиц до сотен нанометров [1]. В таких кристаллах резко возрастает влияние боковой поверхности, что приводит к значительным изменениям и пространственного строения, и электронной структуры вещества по сравнению с его свойствами в объемных образцах.

Известно, что кристаллическая структура объемных образцов GaAs при нормальных условиях принадлежит к типу цинковой обманки (3C). Иначе обстоит дело в наноструктурах, в частности в нановискерах. В работах [2,3] было установлено, что при достаточно малом сечении нанопроволок GaAs в их структуре появляются сегменты, соответствующие иным кристаллическим типами (2H, 4H) и иным гексагональным политипам более высокого порядка. Термодинамические оценки, приведенные авторами работы [4], позволяют утверждать, что при достаточно малом сечении нановискера влияние боковой поверхности приводит к тому, что эти гексагональные структуры становятся более устойчивыми по сравнению со структурой 3C.

Политипизм в тетраэдрических кристаллах возникает вследствие реализации различных способов заселения позиций в гексагональной плотноупакованной решетке. В зависимости от последовательности чередования позиций в соседних (вдоль гексагональной оси) слоях получаются разные кристаллические структуры. Такие политипы были обнаружены и подробно исследованы в других изоструктурных соединениях: SiC, BN, AlN (см. работу [5] и приведенные в ней ссылки).

Различие между политипными структурами не проявляется в первой координационной сфере: во всех политипных структурах основными структурными единицами являются тетраэдры GaAs₄ и AsGa₄ с длиной связи $\sim 2.4 \text{ \AA}$. Различия проявляются начиная лишь со второй координационной сферы. Поэтому разность соответствующих разным политипам энергий относительно мала. В зависимости от условий роста в разных образцах могут реализоваться различные политипные структуры. Учитывая определяющее влияние структуры на электронное строение и физические свойства кристаллов, чрезвычайно важно иметь метод контроля кристаллической структуры выращенных образцов. Прямые методы структурного анализа, основанные на дифракции нейтронов, электронов или рентгеновских лучей, столь эффективные при изучении объемных кристаллов, оказываются неприемлемыми для исследования структуры нанообъектов.

Рамановская спектроскопия — мощный метод бесконтактного и неразрушающего зондирования локаль-

ной структуры вещества. Возможность идентификации гексагональных политипов разного порядка в карбиде кремния была продемонстрирована еще в конце 60-х годов [6]. Наиболее удобными для этой цели оказались низкочастотные моды, происходящие из акустических ветвей кубической структуры. Они расположены в области, в которой отсутствуют сильные рамановские линии, происходящие из оптических фононов. Сильная дисперсия акустических ветвей (особенно продольной) позволяет легко разрешить линии, принадлежащие политипам с различными значениями постоянной ячейки. Было показано, что частоты таких мод, обнаруженные в спектрах разных политипов, хорошо коррелируют с частотами акустических ветвей кристаллов со структурой 3C. Этот результат, по мнению авторов [6], открывает возможность использования рамановской спектроскопии для восстановления дисперсионных ветвей объемных кристаллов. В то же время возможна постановка обратной задачи: по измеренным значениям низкочастотных мод определить длину периодичности политипной структуры. Аналогичный подход успешно используется в изучении сверхрешеток, что позволяет оценить толщину слоев сверхструктуры по значениям частот сложенных акустических мод [7].

Использование рамановской спектроскопии в изучении политипного состава нановискеров GaAs к настоящему моменту позволило лишь установить критерий наличия в изучаемом образце фрагментов со структурой 2H [8]. Вопрос о возможности использования рамановских спектров для обнаружения политипов более высокого порядка остается открытым. Исследованию этого вопроса и посвящена настоящая работа. В объемных образцах GaAs гексагональных политипов не возникает, что затрудняет экспериментальные исследования их свойств. Поэтому единственным надежным источником сведений о свойствах гексагональных политипов GaAs может быть расчет из первых принципов, основанный на использовании надежной и достаточно точной схемы вычислений.

2. Метод расчета

Расчеты проводились с помощью программы ABINIT [9,10] в рамках теории возмущений (DFPT) [11–13] в приближении функционала локальной плотности (LDA) с использованием обменно-корреляционного функционала Тэтера [14] и сохраняющих норму псевдопотенциалов Трулье–Мартана [15]. Базис плоских волн определялся энергией обрезания 20 Ha. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке $7 \times 7 \times 7$, построенной по схеме Монхорста–Пака. На первом этапе проводилась полная оптимизация геометрии: параметров ячейки и атомных позиций. Затем решалась колебательная задача — рассчитывались частоты и собственные векторы центрозонных фононов. Рамановские интенсивности собственных колебаний

вычислялись по методу DFPT, реализованному в программе ABINIT [16].

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структура и относительная устойчивость политипов. В настоящей работе мы рассматриваем структуры и рамановские спектры четырех политипов GaAs: со структурой цинковой обманки (3C), вюртцита (2H) и гексагональные структуры 4H и 8H. Последовательности заселения позиций в гексагональной решетке этих политипов имеют вид [17]

$$3C : (ABC)(ABC)(ABC),$$

$$2H : (AB)(AB)(AB)(AB),$$

$$4H : (ABAC)(ABAC),$$

$$8H : (ABCACBAC).$$

Результаты оптимизации геометрии этих структур представлены в табл. 1. Чтобы оценить относительную термодинамическую устойчивость разных политипов, необходимо сравнить соответствующие им значения удельной энергии, т.е. энергию, приходящуюся на одну формульную единицу. Согласно нашим расчетам, структуры всех рассматриваемых нами политипов механически устойчивы, но имеют разную удельную энергию. Основным состоянием, т.е. структурой с наименьшей удельной энергией, является 3C. Это соответствует и эксперименту: известно, что объемные образцы GaAs при нормальных термодинамических условиях (в отсутствие давления и при низких температурах) кристаллизуются именно в структуру 3C.

С точки зрения термодинамики остальные политипы метастабильны: они устойчивы механически, но неустойчивы термодинамически. Согласно предшествующим квантово-механическим расчетам, разность энергий $E(2H) - E(3C)$ составляет 22–24 meV/molecule [18–20]. Наши расчеты дают близкую величину (23.54 meV/molecule). Насколько нам известно, разность энергий политипов 4H и 3C и 8H

Таблица 1. Рассчитанные значения постоянных решеток (a , c), объема ячейки (V) и удельной энергии (E) политипов pH и 3C состава GaAs

Политип	a , Å	c/p , Å	V , Å ³ /molecule	E , eV/molecule
2H	3.851	3.144	40.385	–292.420
4H	3.840	3.161	40.389	–292.432
8H	3.850	3.149	40.427	–292.438
3C	3.852*	3.145*	40.414	–292.444

* Постоянные гексагональной решетки для структуры 3C определены по формулам $a = a_c \frac{1}{\sqrt{2}}$ и $c = a_c \frac{1}{\sqrt{3}}$, где $a_c = 5.4475$ Å — постоянная кубической решетки.

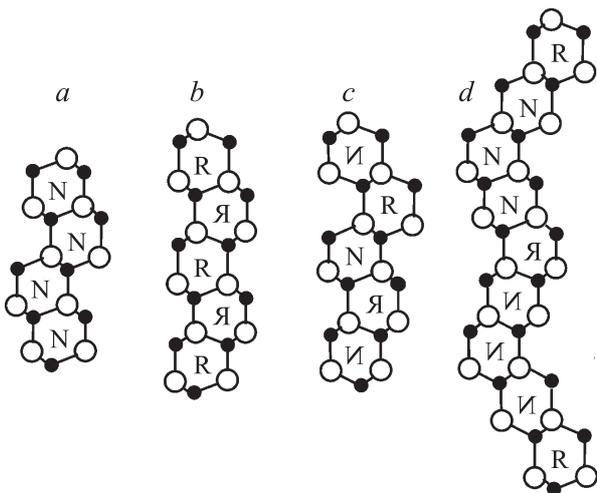


Рис. 1. Структуры политипов в проекции на плоскость (110): 3C (a), 2H (b), 4H (c), 8H (d). Атомы As и Ga изображены светлыми и темными кружками соответственно.

и 3C никто ранее не оценивал. Согласно нашим расчетам (табл. 1), в ряду 2H, 4H, 8H разность энергий $E(pH) - E(3C)$ уменьшается примерно в 2 раза при каждом удвоении длины периодичности. Здесь и далее p — число ячеек в мотиве периодичности гексагональных структур. Этот результат дает основание предполагать, что с точки зрения термодинамики структура 4H более вероятна, чем структура 2H, а структура 8H более вероятна, чем структура 4H.

Тенденция понижения удельной энергии политипа с ростом длины периодичности была установлена ранее и для других соединений, проявляющих политипизм. Аналогичные расчеты для соединений SiC и BN (в которых основным состоянием также является 3C) показали, что структуре 2H соответствует наибольшая энергия, а энергия других гексагональных политипов монотонно уменьшается с ростом длины периодичности, приближаясь в пределе к энергии структуры 3C. Универсальность этой закономерности можно объяснить, сравнивая структуры разных политипов, изображенные на рис. 1. Можно видеть, что структуры 3C и 2H различаются относительной ориентацией тетраэдров GaAs₄ и AsGa₄, расположенных в соседних (вдоль гексагональной оси) слоях. В структуре 3C (рис. 1, a) эта ориентация подобна trans-конфигурации молекулы этана, а в структуре 2H (рис. 1, b) реализуется альтернативная cis-конфигурация. В первом случае в структуре образуются шестичленные циклы типа N (или зеркально-симметричные циклы типа И). Во втором случае в структуре образуются шестичленные циклы типа R и зеркально-симметричные им циклы типа Я. Рис. 1, c показывает, что в структуре 4H половина соседних слоев соединена по типу 3C, другая половина — по типу 2H. В ячейке структуры 8H (рис. 1, d) можно выделить шесть фрагментов типа N(И), характерных для структуры 3C, и только два фрагмента

типа R(Я), характерных для 2H. Если допустить (это допущение оправдано всем эмпирическим опытом координационной химии), что trans-ориентация энергетически более выгодна, то можно объяснить установленное в наших расчетах соотношение

$$E(2H) > E(4H) > E(8H) > E(3C). \quad (1)$$

В термодинамике степень устойчивости того или иного соединения принято характеризовать не удельной энергией, а энергией образования — энергией, выделяющейся при образовании веществ из отдельных молекул или атомов. Из этого определения следует, что энергия образования — величина положительная, ее значение тем больше, чем меньше удельная энергия. Поэтому сделанный выше вывод можно сформулировать так: энергия образования гексагональных политипов GaAs увеличивается с ростом длины периодичности, приближаясь к значению, соответствующему основному состоянию — структуре 3C.

Присутствие колец типа N и И указывает на наличие trans-сочленений, а колец типа R и Я — на присутствие cis-сочленений. Чем больше в структуре данного политипа циклов N и И, тем ниже соответствующая энергия.

Экспериментальное значение постоянной решетки 3C равно 5.653 Å [21]. Наш расчет дает величину на 3.5% меньше. Такое расхождение типично для расчетов в приближении LDA, которое приводит к заниженным по сравнению с экспериментом размерам ячейки. В аналогичных предшествующих работах приводилась похожая величина $a_c = 5.50 - 5.55$ Å [20]. Для стоящей перед

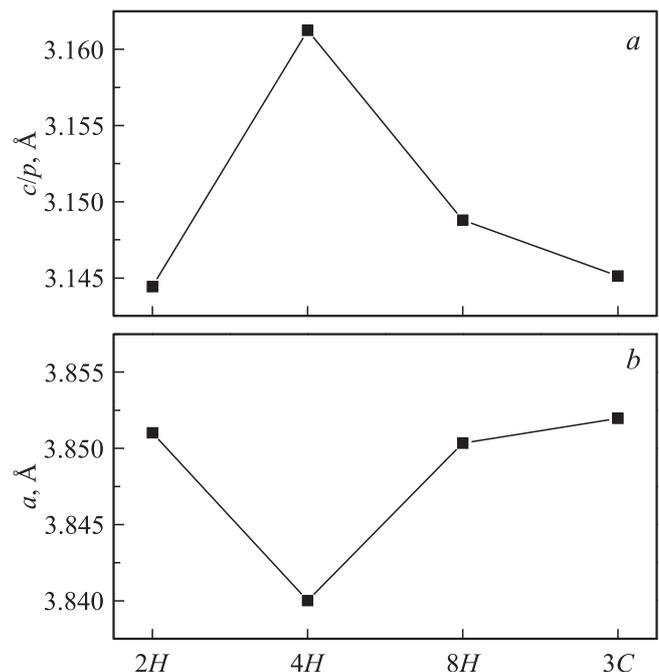


Рис. 2. Изменения линейных размеров решеток политипов вдоль главной оси (a) и в перпендикулярной ей плоскости (b).

нами задачи важнее не абсолютные значения вычисленных величин, а характер их изменений в серии рассматриваемых структур.

Характер изменения линейных размеров кристалла в серии рассмотренных политипов представлен на рис. 2. Структуры pH мы выстроили в порядке возрастания p , а структуру $3C$ поместили после $8H$, ориентируясь на соотношение (1) для энергий.

Зависимости, представленные на рис. 2, имеют немотонный характер. Аналогичные зависимости, определенные ранее для политипов SiC и AlN [5], имели монотонный, но разнонаправленный характер. Для SiC зависимость $a(p)$ монотонно возрастает, а $c(p)/p$ монотонно убывает. Для AlN, наоборот, $a(p)$ монотонно убывает, а $c(p)/p$ монотонно возрастает. Такое различие позволяет высказать предположение о влиянии на структуру характера связывания — преимущественно ковалентного в SiC и преимущественно ионного в AlN. Результаты, полученные нами для GaAs, можно интерпретировать как проявление смешанного ионно-ковалентного характера связи GaAs.

3.2. Анализ симметрии нормальных колебаний. Структура $3C$ ($Z = 1$) принадлежит к кубической сингонии и соответствует пространственной группе $F\bar{4}3m(T_d^2)$. Три центрозонных оптических фонона вырождены и принадлежат представлению F_2 . Они активны и в рамановских, и в инфракрасных спектрах.

Структуры pH ($p = 2, 4, 8$) соответствуют пространственной группе $P6_3mc(C_{6v}^4)$. Элементарные ячейки этих структур содержат p формульных единиц (т.е. $2p$ атомов), а число центрозонных оптических колебаний равно $6p - 3$. По симметрии эти колебания разбиваются следующим образом.

$$\begin{aligned} 2H: \quad \Gamma &= 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2, \\ 4H: \quad \Gamma &= 3A_1 + 4B_1 + 3E_1 + 4E_2, \\ 8H: \quad \Gamma &= 7A_1 + 8B_1 + 7E_1 + 8E_2. \end{aligned} \quad (2)$$

Моды типа A_1 , E_1 и E_2 активны и в рамановских, и в инфракрасных спектрах. Моды B_1 в оптических спектрах неактивны.

Интенсивность рамановского рассеяния света n -й фононной модой определяется выражением

$$I_n \sim |\mathbf{e}_i \mathbf{R}_n \mathbf{e}_s|^2 \langle Q_n^2 \rangle, \quad (3)$$

где \mathbf{e}_i и \mathbf{e}_s — единичные векторы, определяющие направления поляризаций падающего и рассеянного лучей, а $\langle Q_n^2 \rangle$ — среднее значение квадрата амплитуды n -й моды. Рамановский тензор \mathbf{R}_n есть производная линейной диэлектрической восприимчивости по нормальной координате,

$$\mathbf{R}_n = \frac{\partial \chi}{\partial Q_n}. \quad (4)$$

Для рассматриваемых нами кристаллов структура рамановского тензора для мод разной симметрии такова:

$$\mathbf{R}(A_1) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ & a & 0 \\ & & b \end{pmatrix}, \quad (5a)$$

$$\mathbf{R}(E_1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ & 0 & b \\ & & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & b \\ & 0 & -a \\ & & 0 \end{pmatrix}, \quad (5b)$$

$$\mathbf{R}(E_2) = \begin{pmatrix} a & b & 0 \\ & -a & 0 \\ & & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} b & -a & 0 \\ & -b & 0 \\ & & 0 \end{pmatrix}. \quad (5c)$$

Подставляя матрицы (5a)–(5c) в формулу (3), можно определить, какие именно моды должны проявляться в рамановских экспериментах с разной геометрией рассеяния. Например, в спектре прямоугольного рассеяния в геометрии $x(zz)y$ или обратного рассеяния в геометрии $x(zz)-x$ должны проявляться только моды поперечных оптических колебаний типа A_1 (ТО).

В спектрах, полученных при поляризациях (xz) и (yz) , должны проявляться моды поперечных оптических колебаний типа E_1 (ТО) и E_1 (ЛО). Такой спектр можно получить при прямоугольном рассеянии в геометрии $x(yz)y$. Спектр, измеренный в геометрии обратного рассеяния $x(yz)-x$, обладает дополнительным преимуществом, состоящим в том, что в таком эксперименте волновой вектор, передаваемый решетке, направлен по оси x . Следовательно, моды E_1 (ТО) и E_1 (ЛО) будут поляризованы в перпендикулярных направлениях — по осям y и x соответственно. И следовательно, ориентация поляризаторов (yz) будет выделять только моды E_1 (ТО). Это должно упростить общий вид спектра и облегчить задачу отнесения наблюдаемых в нем линий.

В спектре прямоугольного рассеяния в геометрии $x(yx)y$ должны проявляться только моды типа E_2 , а в спектре обратного рассеяния $x(yx)-x$ мы будем наблюдать моды A_1 (ТО) и E_2 .

3.3 Схема сложения фононных ветвей. Прежде чем приступить к анализу рассчитанных спектров политипов, целесообразно обсудить доступную экспериментальную информацию. Измеренные частоты $3C$ -GaAs таковы: ТО — 271 cm^{-1} , ЛО — 293 cm^{-1} [22]. Объемные образцы со структурой pH при нормальных термодинамических условиях неустойчивы, и спектры этих политипов экспериментально не изучены. Однако для оценки частот центрозонных колебаний этих политипов существует простой способ, связанный с использованием схемы сложения фононных ветвей.

Исходной посылкой схемы сложения фононных ветвей является следующее предположение. Как можно видеть из рис. 1, первые координационные сферы во всех политипах идентичны: они состоят из тетраэдров GaAs₄ и AsGa₄. Результаты, приведенные выше, подтверждают, что длины связей Ga–As во всех рассматриваемых

Таблица 2. Рассчитанные для разных политипов частоты центрозонных мод (в cm^{-1}) в сопоставлении с данными по фононной дисперсии кристалла 3С а направлении $\Gamma-L$, а также моды, принадлежащие к внутренней части зоны Бриллюэна (ZI) или к ее границе (ZB)

3С эксперимент		Расчет в рамках LDA			
Мода	Частота	3С*	2H	4H	8H
1	293	302	A1 — 293 E1 — 289	A1 — 293 E1 — 291	A1 — 291 E1 — 289
2	290		ZI	ZB	2B2 — 287, 289
3	278	282	ZB	2B1 — 274, 277	2A1 — 275, 276
4	257		ZI	ZB	2B1 — 254, 256
5	242	247	B1 — 241	A1 — 236	A1 — 238
6	271	284	A1 — 272 E1 — 272	A1 — 272 E1 — 274	A1 — 273 E1 — 273
7	269		ZI	ZB	2F1 — 270, 271
8	265	277	ZB	2F2 — 266, 267	2E1 — 266, 267
9	264		ZI	ZB	2E2 — 262, 265
10	263	274	E2 — 261	E1 — 264	E1 — 262
11	207	214	B1 — 212	A1 — 214	A1 — 210
12	178		ZI	ZB	2B1 — 183, 185
13	131	130	ZB	2B1 — 134, 136	2A1 — 133, 134
14	69		ZI	ZB	2B1 — 70, 71
15	63	59	E2 — 55	E1 — 58	E1 — 54
16	61		ZI	ZB	2E2 — 52, 55
17	53	53	ZB	2E2 — 49, 53	2E1 — 43, 53
18	33			ZB	2E2 — 31, 33

* Для 3С приведены нескорректированные частоты, для оптических мод других структур приведены значения, уменьшенные на 10 cm^{-1} .

структурах очень близки. Следовательно, и частоты колебаний, связанных с изменениями длин связей, должны иметь близкие значения.

Если пренебречь различиями в заселении гексагональных позиций в разных политипах, то все различия в их структуре сведутся к размеру элементарной ячейки. В таком приближении структуру 2H можно рассматривать как 3С с ячейкой, удвоенной по оси *c*, структуры 4H и 8H — как 3С с ячейками, увеличенными соответственно в 4 и 8 раз.

При удвоении ячейки число фононных ветвей в 2 раза увеличивается, а зона Бриллюэна (ЗБ) в 2 раза уменьшается. В таком случае картину фононных ветвей структуры с удвоенной ячейкой можно представить как результат складывания зонной картины относительно плоскости, перпендикулярной направлению удвоения. Согласно схеме сложения ветвей, при удвоении ячейки моды, принадлежащие в структуре 3С границе ЗБ в точке $L(1/2, 1/2, 1/2)$, в структуре 2H превращаются в центрозонные фононы. При повторном удвоении ячейки моды, принадлежащие в структуре 3С внутренней точке $A(1/4, 1/4, 1/4)$, превращаются в центрозонные фононы структуры 4H, и т.д. Частоты фононов структуры 3С в точках L и A можно оценить по известным экспериментальным данным, полученным с использованием неупругого рассеяния нейтронов [22]. Значения этих частот можно рассматривать как достаточно надежную оценку частот соответствующих центрозонных мод в

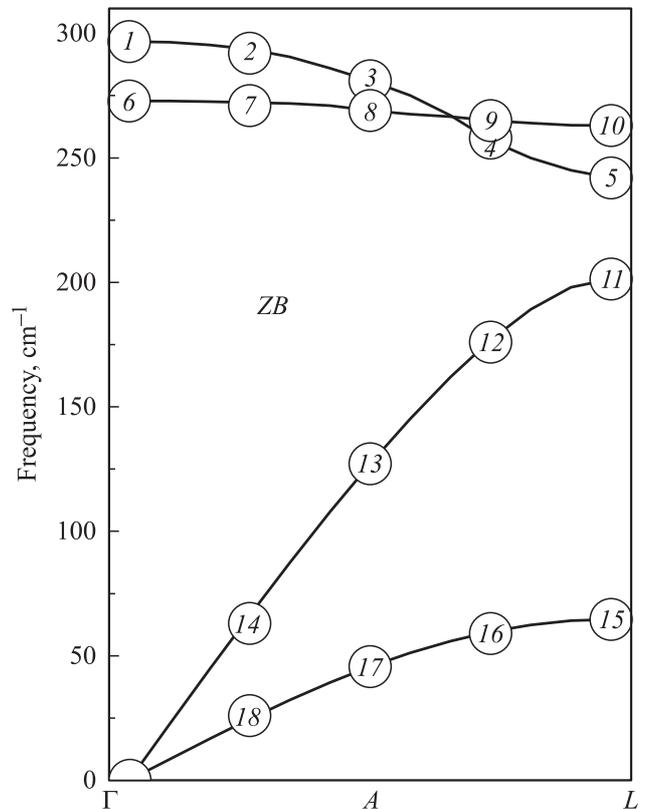


Рис. 3. Дисперсия фононных ветвей кристалла GaAs (структура 3С) и нумерация мод, которые в схеме сложения ветвей соответствуют центрозонным модам в политипах 2H, 4H и 8H.

структурах $2H$ и $4H$. На рис. 3 показаны фоновые ветви структуры $3C$, построенные по экспериментальным данным [22]. Значения частот в точках Γ , L и A приведены во втором столбце табл. 2.

3.4. Частоты нормальных колебаний политипов. В четырех последних столбцах табл. 2 приведены частоты фононов, рассчитанные в рамках LDA для разных политипов GaAs в предварительно оптимизированной геометрии (табл. 1). Там же указан тип симметрии каждой моды. Сравнение экспериментальных и рассчитанных частот структуры $3C$ (второй и третий столбцы табл. 2) позволяет оценить качество выбранной схемы расчета. Расхождение между теорией и экспериментом для частот оптических колебаний (моды $1-10$) составляет в среднем 10 см^{-1} . Такое завышение значений частот валентных колебаний типично для расчетов в приближении LDA. Оно имеет однородный характер по всему спектру и не препятствует надежному отнесению спектральных линий, что оправдывает выбранную нами схему расчета. Чтобы облегчить восприятие результатов расчета для экспериментаторов, в дальнейшем изложении будем приводить для частот оптических колебаний (выше 240 см^{-1}) значения частот, сдвинутые от рассчитанных на 10 см^{-1} вниз. Именно эти значения приведены в табл. 2. Сопоставление частот в строках табл. 2 характеризует применимость схемы сложения ветвей. Можно видеть, что расхождение между частотами в строках не превышает 6 см^{-1} . Этот результат оправдывает применимость схемы сложения ветвей.

Жирным шрифтом в табл. 2 выделены моды, которые могут играть роль характеристических линий — спектральных индикаторов присутствия в исследуемом образце фракции данного политипа. В соответствии с результатами, приведенными в табл. 2, можно ожидать появления в рамановском спектре политипа $2H$ двух новых линий, соответствующих модам 10 (E_2 , 261 см^{-1}) и 15 (E_2 , 55 см^{-1}), а в рамановском спектре политипа $4H$ сверх того еще четырех линий, соответствующих модам 5 (A_1 , 236 см^{-1}), 8 (E_2 , 266 см^{-1}), 11 (A_1 , 214 см^{-1}) и 17 (E_2 , 53 см^{-1}). Заметим, что в структуре $2H$ моды, происходящие из фононов, принадлежащих в структуре $3C$ точке A (моды $3, 8, 13, 17$), будут дважды вырожденными, а в структуре $4H$ вырождение этих мод снимается и они слегка расщеплены. Поэтому в фоновом спектре структуры $4H$ вместо одиночных линий, соответствующих в спектре $2H$ модам 8 и 17 , должны наблюдаться дублеты.

В рамановском спектре политипа $8H$ можно ожидать появления четырех новых линий типа E_2 : 7 ($270, 271 \text{ см}^{-1}$), 8 ($262, 265 \text{ см}^{-1}$), 16 ($52, 55 \text{ см}^{-1}$), 18 ($31, 33 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, в спектре этого политипа возможно появление двух новых линий, соответствующих модам типа A_1 : 3 ($275, 276 \text{ см}^{-1}$), 13 ($133, 134 \text{ см}^{-1}$). Все эти новые линии могут иметь форму слегка расщепленных дублетов. В отношении всех обсуждаемых здесь линий мы используем выражение „можно ожидать“, поскольку возможность реально наблюдать эти формально

разрешенные линии определяется их интенсивностями. Моды могут быть формально разрешенными, но иметь очень низкую интенсивность. Оценке этих интенсивностей с помощью прямых квантово-механических расчетов посвящен следующий подраздел.

3.5. Рамановские спектры политипов. Теоретически рассчитанные абсолютные значения рамановских интенсивностей невозможно напрямую сравнить с экспериментальными данными в силу отсутствия таких измерений. Цель подобных расчетов состоит в оценке относительных интенсивностей разных мод. Линии в обсуждаемых нами спектрах можно разделить на сильные и слабые. Как правило, сильные линии происходят из центрозонных оптических фононов структуры $3C$ (моды 1 и 6) или из краезонных фононов структуры $3C$, которые в гексагональных структурах превращаются в моды типа E_2 (моды $7-10$). Рассчитанные значения компонент рамановских тензоров (см. формулы (3)–(5)) для таких мод приведены в табл. 3. Приведенные в этой таблице результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Согласно расчету, наиболее интенсивными должны быть LO-моды (моды 1), интенсивности этих мод на порядок выше интенсивностей TO-мод (моды 6).

2. Интенсивности LO-мод заметно меняются от структуры к структуре, они монотонно возрастают в ряду $2H-4H-8H-3C$.

3. Интенсивности TO-мод монотонно возрастают в ряду $2H-4H-8H$, но структура $3C$ из этой последовательности выпадает.

4. Интенсивности сильных E_2 -мод (моды $7, 8, 10$) примерно в 4 раза выше интенсивностей TO-мод.

Таблица 3. Квадраты компонент рамановских тензоров для некоторых мод разных политипов (в 10^{-3} а.у.)

Симметрия моды	Политип	Номер моды	Форма тензора	a^2	b^2
A1 (LO)	$2H$	1	(5a)	0.033	0.250
	$4H$	1	(5a)	0.076	0.330
	$8H$	1	(5a)	0.161	1.315
	$3C$	1	(5a)	0.195	1.556
E1 (TO)	$2H$	6	(5b)	0.005	0
	$4H$	6	(5b)	0.017	0
	$8H$	6	(5b)	0.132	0
	$3C$	6	(5b)	0.809	0.083
E2	$2H$	10	(5c)	0.033	0.012
	$4H$	8	(5c)	0.069	0.001
	$8H$	7	(5c)	0.442	0.093
	$3C$	9	(5c)	0.126	0.050
A1 (TO)	$2H$	1	(5a)	0.001	0.124
	$4H$	1	(5a)	0.014	0.100
	$8H$	1	(5a)	0.025	0.448
A1	$4H$	5	(5a)	0.009	0.004
	$8H$	5	(5a)	0.003	0.011

5. В спектре политипа $8H$ присутствует вторая сильная $E2$ -мода (мода 9).

Поскольку значения частот сильных мод в разных политипах очень близки, эти моды не удобны для использования в качестве „спектроскопической метки“, позволяющей идентифицировать присутствие того или иного политипа. Тем не менее и эти моды могут содержать полезную информацию. Например, по присутствию в спектре линий $E2$ можно судить о наличии в структуре изучаемого образца фрагментов со структурой гексагональных политипов. Однако факт присутствия этой линии не позволяет отличить $2H$ от $4H$. Присутствие в спектре нескольких сильных линий $E2$ позволяет сделать вывод о наличии гексагональных политипов pH с $p > 4$ (но не позволяет их различить).

Теперь обратимся к слабым линиям. Из них наиболее интенсивны моды, соответствующие в схеме сложения ветвей моде 5 ($A1$, 238 cm^{-1}). Значения a^2 и b^2 , рассчитанные для этой моды, приведены в двух последних строках табл. 3. Видно, что они на порядок ниже, чем интенсивности TO -мод. Интенсивности других слабых мод, происходящих из акустических ветвей фононного спектра $3C$ (моды 11 – 18), еще ниже. Тем не менее эти моды заслуживают особого внимания, поскольку соответствующие им линии расположены в той части спектра, где отсутствуют сильные линии, что способствует их идентификации, даже при столь низкой интенсивности.

Дополнительным фактором, повышающим вероятность их экспериментального обнаружения, является их сравнительно низкая частота. Дело в том, что интенсивность рамановского рассеяния зависит от квадрата амплитуды фона (см. последний множитель в правой части формулы (3)) — величины, которая зависит от температуры T и частоты фонона ω_n [23]

$$\langle Q_n^2(\omega, T) \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_n} \coth\left(\frac{\hbar\omega_n}{2kT}\right). \quad (6)$$

Чем ниже частота фонона, тем выше его среднеквадратичная амплитуда. Этот множитель в формуле (6), называемый фактором Бозе–Эйнштейна, может привести к резкому увеличению интенсивности рамановского рассеяния на низкочастотных модах даже при невысоких значениях элементов рамановского тензора R_n .

Чтобы исследовать этот эффект, мы, используя формулы (3) и (6), а также вычисленные частоты и компоненты рамановских тензоров, построили спектральные кривые, соответствующие геометрии эксперимента $x(zz)y$ или $x(zz)-x$. Они показаны на рис. 4, где приведены рассчитанные нами спектры трех политипов GaAs. С целью иллюстрации схемы сложения ветвей на рис. 4 также приведены ветви продольных фононов решетки $3C$ в направлении $\Gamma-L$.

Видно, что при каждом сложении ветвей (т.е. при переходе от политипа pH к политипу $2pH$) краевые моды продольных ветвей политипа pH превращаются

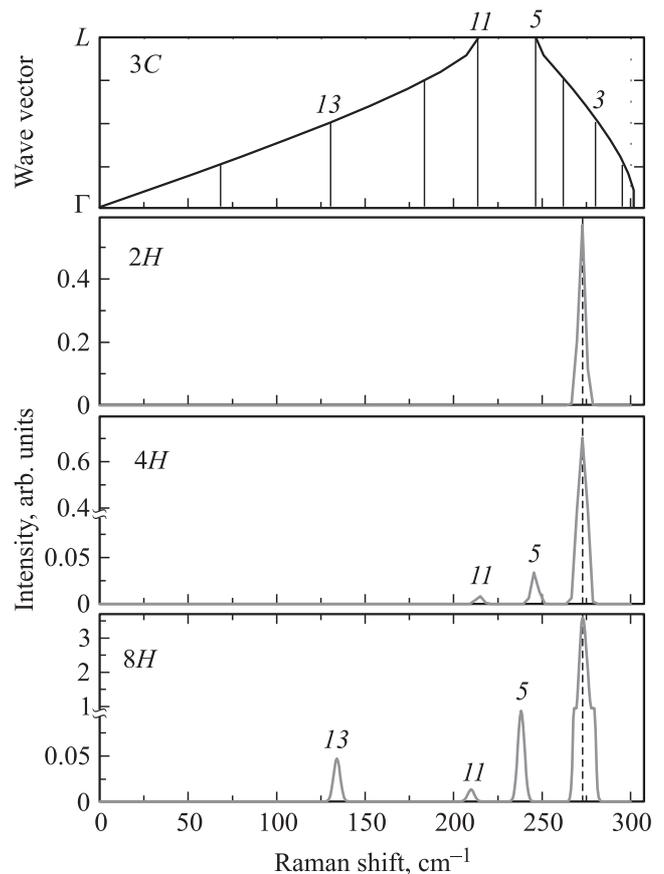


Рис. 4. Рассчитанные для трех политипов GaAs рамановские спектры поляризации $x(zz)-x$ в сравнении с продольными фононными ветвями структуры $3C$ (верхняя панель). Вертикальная штриховая линия показывает положение интенсивной линии $A1$ (TO).

в моды $B1$ политипа $2pH$, а там, где в спектре pH были неактивные моды $B1$, в спектре $2pH$ появляются линии, соответствующие активным в рамановском спектре модам $A1$. Так, в спектре политипа $4H$ видны две новые (отсутствующие в спектрах $3C$ и $2H$) линии 5 и 11 (236 и 214 cm^{-1}), происходящие из мод, которые в структуре $2H$ имели симметрию $B1$ (241 и 212 cm^{-1}). Их частоты находятся в интервале, в котором отсутствуют другие моды, активные в рамановском спектре поляризации (zz) . Поэтому, несмотря на относительно невысокую интенсивность, они могут быть экспериментально обнаружены. Одновременное присутствие этих линий может служить индикатором политипа $4H$.

Линии 5 и 11 также присутствуют в спектре политипа $8H$, хотя и в слегка смещенном положении (238 и 210 cm^{-1}). При переходе $4H \rightarrow 8H$ интенсивность линии 5 заметно (на 40%) увеличивается. Вместе с тем в спектре политипа $8H$ появляются две новые (отсутствующие в спектрах других политипов) линии 3 и 13, состоящие из дублетов $275/276$ и $133/134\text{ cm}^{-1}$. Оба дублета происходят из мод, которые в структуре $4H$ имели симметрию $B1$ ($274/277$ и $134/136\text{ cm}^{-1}$). Линия 13

находится в интервале, где отсутствуют другие активные в рамановском спектре моды, и имеет сравнительно высокую интенсивность. Поэтому ее экспериментальное наблюдение представляется весьма вероятным. Именно эта линия может служить индикатором присутствия политипа $8H$.

Линия 3, также указывающая на присутствие политипа $8H$, имеет более высокую интенсивность. Однако ее экспериментальное обнаружение затруднено тем, что рядом с ней расположена очень интенсивная линия моды $A1(TO)$. Эта линия (на рис. 4 ее положение показано вертикальной штриховой линией) присутствует в спектрах всех политипов. Вследствие конечной ширины (связанной прежде всего с несовершенством кристаллической решетки) она не позволяет обнаружить присутствие рядом лежащих менее интенсивных мод. Появление линии 3 должно проявляться лишь в дополнительном асимметричном уширении контура интенсивной линии, приписываемой моде $A1(TO)$.

Аналогичный анализ сложенных оптических фононов можно провести и для мод типа E , поляризованных перпендикулярно гексагональной оси. Из данных, представленных в табл. 2, следует, что с увеличением размера ячейки число активных в рамановском спектре мод типа $E1$ увеличивается. Из схемы сложения зон следует, что такое увеличение происходит вследствие изменения симметрии мод типа $E2$. Например, моды, бывшие $E2$ в структуре $2H$, становятся модами $E1$ в структуре $4H$. А новые моды типа $E2$, появляющиеся при переходе $2H \rightarrow 4H$, происходят из краезонных мод структуры $2H$, принадлежащих поперечным ветвям в точке L . Аналогичные трансформации $E2 \rightarrow E1$ и $L \rightarrow E2$ происходят при переходе $4H \rightarrow 8H$.

Рассмотрим сначала спектр, полученный в поляризации (yz) . В соответствии с правилами отбора (5) в этом спектре активны только моды $E1$. В спектре кристалла $2H$ есть единственная мода типа $E1$, которая дает мощную линию в районе 272 см^{-1} , соответствующую моде β . В спектре политипа $4H$ можно ожидать появления еще двух линий (отсутствующих в спектрах $3C$ и $2H$), соответствующих модам 10 (264 см^{-1}) и 15 (58 см^{-1}), которые в структуре $2H$ имели симметрию $E2$ (261 и 55 см^{-1}). Согласно нашим расчетам, интенсивность линии 15 мала для всех политипов, и ее экспериментальное обнаружение мало вероятно. Линия 10 по частоте сдвинута на 10 см^{-1} от мощной линии β , а ее интенсивность в политипе $4H$ достаточно высока (табл. 3). Поэтому она может быть экспериментально обнаружена, а ее присутствие в спектре (yx) может служить индикатором политипа $4H$.

Линии 10 и 15 присутствуют также в спектре политипа $8H$. Более того, их интенсивность при переходе $4H \rightarrow 8H$ заметно возрастает. Кроме того, в спектре политипа $8H$ появляются две „новые“ (отсутствующие в спектрах других политипов) линии 8 и 17 , состоящие из дублетов $266/267$ и $43/53 \text{ см}^{-1}$. Оба дублета происходят из мод, которые в структуре $4H$ имели симметрию $E2$

($266/267$ и $49/53 \text{ см}^{-1}$). Линия 8 слаба и перекрывается более мощной линией 10 . Поэтому ее экспериментальное наблюдение мало вероятно. Напротив, линия 17 находится в интервале, где отсутствуют другие моды $E1$, и имеет сравнительно высокую интенсивность. Ее экспериментальное наблюдение представляется весьма вероятным. Именно эта линия может служить индикатором присутствия политипа $8H$.

Моды типа $E2$ также можно использовать в качестве спектральных меток гексагональных политипов. Согласно нашим расчетам, в рамановском спектре $2H$ есть две линии (10 и 15), связанные с модами симметрии $E2$ с частотами 261 и 55 см^{-1} . Вторая из них имеет очень слабую интенсивность и вряд ли может быть обнаружена экспериментально. Первая весьма интенсивна, по частоте сдвинута на 10 см^{-1} вниз от мощной TO -линии и поэтому должна наблюдаться даже в деполяризованном спектре. Более того, согласно нашим расчетам, в спектрах симметрии (xx) или (yy) эта линия должна доминировать, поскольку другая разрешенная в этих спектрах линия $A1(TO)$ значительно слабее. Присутствие линии 10 в рамановских спектрах вискероов традиционно связывают с проявлением моды $E2$ и рассматривают как индикатор присутствия гексагональных политипов. Однако наличие этой линии не может ответить на вопрос, какой именно гексагональный политип присутствует в данном образце. Для ответа на этот вопрос необходим анализ спектра на наличие других линий, связанных с модами $E2$.

Согласно нашим расчетам, в рамановском спектре $4H$ кроме линий 10 и 15 появляются две новые $E2$ -линии 8 и 17 с частотами 266 и 53 см^{-1} , а в спектре политипа $8H$ дополнительно присутствуют моды 7 и 18 с частотами 270 и 31 см^{-1} . Все эти моды имеют слегка расщепленную дублетную структуру. Присутствие в рамановском спектре комбинаций $E2$ -линий $10 + 15$ или $10 + 15 + 7 + 18$ можно использовать как индикатор политипов $4H$ и $8H$ соответственно. Моды 9 и 16 мы не рассматриваем, поскольку по частоте они близки к модам 10 и 15 , имеющим более высокую рамановскую интенсивность.

3.6. Анализ формы колебаний. Причиной того, что моды, запрещенные в спектре $3C$, становятся активными в рамановских спектрах более сложных политипов, очевидно, являются структурные отличия, вносимые альтерацией заселения слоев в гексагональной решетке. Рассмотрим это на примере полносимметричной моды 5.

В структуре $3C$ эта мода соответствует краезонному колебанию. „Краезонность“ означает, что атомы в соседних ячейках смещаются в противофазе. Такое колебание по определению неактивно в оптических спектрах. Вклад одной ячейки в производные (4) аннулируется вкладом соседней, в которой атомы колеблются в противофазе. В структуре $2H$ ячейка удваивается, и это колебание становится центрозонным. Но по-прежнему остается неактивным в рамановском спектре. Причина та же —

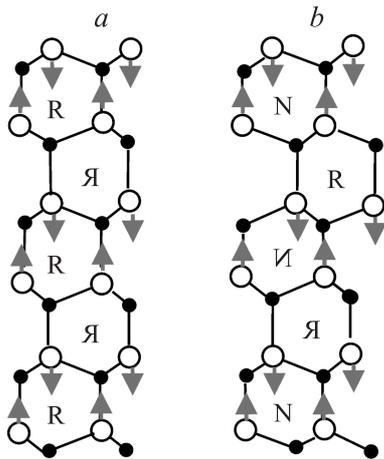


Рис. 5. Формы колебаний моды 5 в структурах 2H (a) и 4H (b). Обозначения те же, что на рис. 1.

в модах представления B_1 смещения атомов в соседних (вдоль гексагональной оси) слоях антифазны, что приводит к взаимному аннулированию соответствующих вкладов в производные (4).

И наконец, в структуре 4H атомы соседних слоев уже не связаны операцией симметрии. Как следствие, рассматриваемое колебание переходит в представление A_1 и становится активным в рамановском спектре. Формы этих колебаний, определенные с помощью неэмпирических расчетов для структур 2H и 4H, показаны на рис. 5.

Известно, что поляризуемость молекулы или структурного фрагмента кристалла зависит прежде всего от его объема. Наиболее активны в рамановском рассеянии те моды, в которых объемы всех фрагментов пульсируют синфазно. Если пульсации симметрично-эквивалентных структурных фрагментов антифазны, такая мода в рамановском спектре неактивна.

Рассматривая рис. 5, a, нетрудно убедиться, что в изображенной моде все циклы типа Я растягиваются, а все циклы типа R сжимаются. Учитывая, что эти циклы эквивалентны (они переходят друг в друга при скользящем отражении в вертикальной плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка), можно понять, почему эта мода неактивна. Для аналогичной моды в структуре 4H (рис. 5, b) все эквивалентные друг другу циклы Я и R растягиваются, а другие (тоже эквивалентные друг другу) циклы N и И сжимаются. Важно отметить, что между этими двумя типами циклов эквивалентность отсутствует. Поэтому вклады в производную (4) циклов Я, R и циклов N, И не компенсируют друг друга. Этим и определяется ненулевая интенсивность этой моды в рамановском спектре.

4. Заключение

Расчеты, основанные на теории функционала локальной плотности, показали, что энергия образования гек-

сагональных политипов GaAs увеличивается с ростом длины периодичности, приближаясь к значению, соответствующему основному состоянию — структуре 3C. Этот результат дает основание предполагать, что с точки зрения термодинамики наименее вероятно образование структуры 2H, а наиболее вероятно формирование политипов с большой длиной периодичности. Линейные размеры решеток политипов при изменении длины периодичности меняются незначительно (в пределах 0.5%). Показано, что вычисленные частоты нормальных колебаний политипов с хорошей точностью ($\pm 6 \text{ cm}^{-1}$) согласуются со схемой сложения фоннных ветвей, основанной на экспериментально установленной дисперсии фононов структуры 3C в направлении (111). Этот результат открывает возможность нетрудоемкого и достаточно точного определения частотного распределения для фоннных спектров политипов произвольной периодичности.

В рассчитанных рамановских спектрах политипов обнаружены новые линии (запрещенные в спектре 3C), которые могут служить характеристическими линиями, указывающими на наличие в изучаемых образцах тех или иных политипов. Показано, что такие линии можно обнаружить в рамановских спектрах нановискеров GaAs. Этот результат открывает новые перспективы применения рамановской спектроскопии для характеристики структуры этих нанобъектов.

Для всех гексагональных политипов в спектрах с поляризацией (xx) , (yy) и (xy) следует ожидать появления достаточно интенсивной линии, расположенной на 10 cm^{-1} ниже основной линии ТО-моды (в спектре 2H это линия, соответствующая моде E_2). Присутствие этой линии указывает на наличие политипов, отличных от 3C, но не позволяет их различить. Для распознавания структуры гексагонального политипа необходимо провести поиск слабых рамановских линий в области более низких частот. Наиболее пригодны

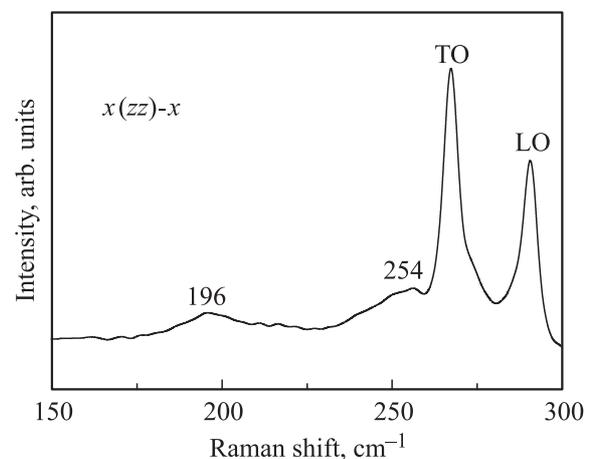


Рис. 6. Рамановский спектр вискеров GaAs, полученный в поляризации $x(zz)-x$. Детали экспериментального исследования приведены в [24].

для такого поиска спектры, полученные в поляризации (zz). Согласно нашим расчетам, в таком спектре структуры $2H$ дополнительные линии отсутствуют; в спектре политипа $4H$ должны присутствовать линии 236 и 214 cm^{-1} (первая сильнее, вторая слабее); в спектре политипа $8H$ должны присутствовать те же две линии и, кроме того, еще одна в районе 133 cm^{-1} .

В экспериментальных рамановских спектрах (рис. 6) некоторых образцов, содержащих нановискеры GaAs, в поляризации (zz) обнаружены линии в районе 250 и 200 cm^{-1} , которые можно приписать $A1$ -модам политипов pH с $p > 2$. Для получения более определенных заключений о структуре этих нановискеров необходимо детальное экспериментальное исследование рамановских спектров в области более низких частот.

Список литературы

- [1] F. Qian, Y. Li, S. Gradecak, D. Wang, C.J. Barrelet, C.M. Lieber. *Nano Lett.* **4**, 1975 (2004).
- [2] J. Motohisa, J. Noborisaka, J. Takeda, M. Inari, T. Fukui. *J. Cryst. Growth* **272**, 180 (2004).
- [3] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, А.А. Тонких, Ю.В. Самсоненко, В.Г. Дубровский, В.М. Устинов, О.М. Горбенко, D. Litvinov, D. Gerthsen. *ФТТ* **47**, 2121 (2005).
- [4] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. *Phys. Rev. B* **77**, 035414 (2008).
- [5] K. Kobayashi, S. Komatsu. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 084703 (2008).
- [6] D.W. Feldman, J.H. Parker, Jr., W.J. Choyke, L. Patrick. *Phys. Rev.* **173**, 787 (1968).
- [7] C. Colvard, T.A. Gant, M.V. Klein, R. Merlin, R. Fischer, H. Morkoc, A.C. Gossard. *Phys. Rev. B* **31**, 2080 (1985).
- [8] D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M.H. Gass, A.L. Bleloch, S. Estrade, M. Kaniber, J. Rossler, F. Peiro, J.R. Morante, G. Abstreiter, L. Samuelson, A. Fontcuberta i Morral. *Phys. Rev. B* **80**, 245325 (2009).
- [9] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger. *Computer Phys. Commun.* **180**, 2582 (2009).
- [10] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allan. *Z. Krist.* **220**, 558 (2005).
- [11] X. Gonze. *Phys. Rev. B* **55**, 10337 (1997).
- [12] X. Gonze, C. Lee. *Phys. Rev. B* **55**, 10355 (1997).
- [13] K. Refson, S.J. Clark, P.R. Tulip. *Phys. Rev. B* **73**, 155114 (2006).
- [14] S. Goedecker, M. Teter, J. Huetter. *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).
- [15] N. Troullier, J.L. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [16] M. Veithen, X. Gonze, P. Ghosez. *Phys. Rev. B* **71**, 125107 (2005).
- [17] Group IV elements, IV-IV and III-V compounds / Ed. U. Rossler. Landolt-Bornstein, New Ser. Springer, Berlin (2006). Group III, V. 41. Pt A.
- [18] C.Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **46**, 10086 (1992).
- [19] A. Mujica, R.J. Needs, A. Munoz. *Phys. Rev. B* **52**, 8881 (1995).
- [20] R. Miotto, G. P. Srivastava, A.C. Ferraz. *Phys. Rev. B* **59**, 3008 (1999).
- [21] A.S. Cooper. *Acta Cryst.* **15**, 578 (1962).
- [22] D. Strauch, B. Dorner. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 1457 (1990).
- [23] V.V. Levitin. *Atom vibrations in solids: amplitudes and frequencies.* Cambridge Sci. Publ. (2004).
- [24] С.В. Карпов, Б.В. Новиков, М.Б. Смирнов, В.Ю. Давыдов, А.Н. Смирнов, И.В. Штром, Г.Э. Цырлин, А.Д. Буравлев, Ю.Б. Самсоненко. *ФТТ* **53**, 1359 (2011).