

# Аномальная поляризация комбинационного рассеяния на поперечных и продольных фононах в пористом легированном полупроводнике GaAs

© В.Н. Денисов, Б.Н. Маврин<sup>¶</sup>, В.А. Караванский\*

Институт спектроскопии Российской академии наук,  
142190 Троицк, Россия

\* Институт общей физики Российской академии наук,  
117942 Москва, Россия

(Получена 27 декабря 2000 г. Принята к печати 27 декабря 2000 г.)

Исследованы спектры комбинационного рассеяния (100)-ориентированного пористого легированного кристалла GaAs. Установлено, что излучение в спектрах плазмофононов как исходного, так и пористого кристаллов сильно поляризовано и не зависит от поляризации возбуждающего излучения. Сделан вывод о преимущественном фрелиховском вкладе в интенсивность спектра плазмофононов и об отсутствии влияния дефектов и многократного рассеяния на поляризацию рассеянного света в пористом GaAs. Обсуждается причина нарушения правил отбора в спектре пористого кристалла.

В легированных полупроводниках концентрация свободных носителей сильно изменяется вблизи поверхности из-за пиннинга уровня Ферми на поверхности кристалла в пределах энергетической щели [1]. Благодаря этому происходит обеднение носителями приповерхностного слоя (толщиной 5–30 нм) и возникает поверхностное электрическое поле  $E_{\text{surf}}$ , направленное перпендикулярно поверхности. Поле  $E_{\text{surf}}$  может быть также обусловлено поверхностными зарядами, что особенно вероятно в случае пористых кристаллов, получаемых анодным травлением в электролите. Поле  $E_{\text{surf}}$  является одной из причин необходимости учета внутризонного взаимодействия Фрелиха, обуславливающего рассеяние возбужденных электронов и дырок в процессе комбинационного рассеяния (КР) кулоновским полем продольных оптических фононов (ЛО-фононов). Другой причиной активации фрелиховского вклада в КР является конечное значение волнового вектора ЛО-фонона ( $q \neq 0$ ), участвующего в процессе КР [1,2]. Интенсивность этого вклада пропорциональна  $q^2$ . Как известно [1,2], фрелиховское КР подчиняется правилам отбора:  $\mathbf{e}_s \parallel \mathbf{e}_i$ , где  $\mathbf{e}_s, \mathbf{e}_i$  — векторы поляризации рассеянного и возбуждающего излучения соответственно.

Считается, что фрелиховский механизм рассеяния ответствен за наблюдение КР на ЛО-фононах в геометриях рассеяния, когда оно должно быть запрещено. В частности, в легированных кубических полупроводниках типа III–V (группа симметрии  $T_d$ ) в геометрии рассеяния  $\mathbf{e}_s \parallel \mathbf{e}_i$  наблюдался незранированный ЛО-фонон в спектре КР (например, в InSb [3], GaAs [4] и др.), хотя по правилам отбора он запрещен.

В данной работе мы показываем, что поверхностное электрическое поле  $E_{\text{surf}}$  в пористом легированном полупроводнике GaAs может быть ответственно за нарушение правил отбора не только для КР на ЛО-фононах, но и для КР на поперечных оптических фононах

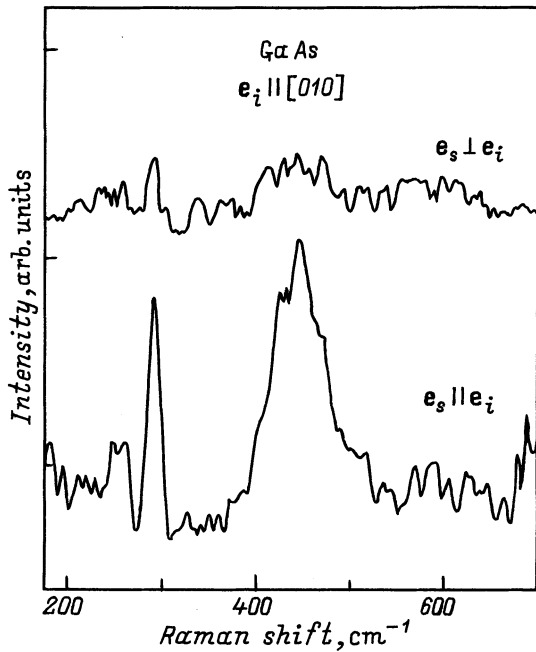
(ТО-фононах). Однако причина нарушения правил отбора для КР на ТО-фононах связана не с фрелиховским механизмом рассеяния, а скорее всего с понижением полной симметрии приповерхностного слоя в порах в присутствии поля  $E_{\text{surf}}$ . Кроме того, поляризационные измерения спектров показывают, что КР на плазмофононах легированного полупроводника GaAs (исходной подложки и пористого кристалла) сильно поляризовано, что свидетельствует о преимущественном вкладе фрелиховского механизма в интенсивность КР.

Мы исследовали спектры КР (100)-ориентированной подложки кристалла *n*-GaAs, легированного теллуром, с концентрацией  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , в геометрии рассеяния назад. Пористый кристалл был получен анодным травлением подложки в электролите HF(49%) + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1:1). Спектры КР возбуждались линиями излучения с длиной волны  $\lambda = 488, 514.5$  и  $647.1$  нм.

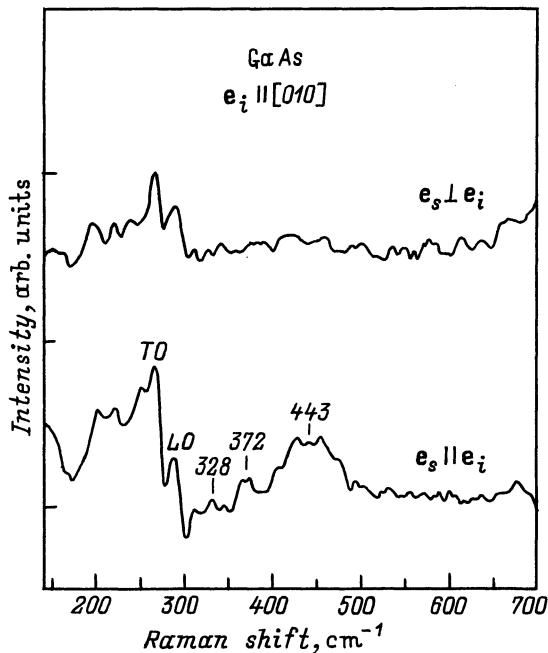
Обсудим сначала спектры КР на плазмофононах в исходной подложке GaAs. В спектрах КР наблюдаются полосы плазмофононов верхней ( $443 \text{ см}^{-1}$ ) и нижней ( $266 \text{ см}^{-1}$ ) ветвей в соответствии с предыдущими исследованиями концентрационной зависимости плазмофононов в GaAs [5,6]. Плазмофонные полосы были видны более четко при возбуждении линией 647.1 нм (рис. 1), что мы связываем как с близостью к резонансу вблизи щели  $E_0 + \Delta_0$ , так и с большей глубиной проникновения возбуждающего излучения, превышающей толщину обедненного носителями слоя. Поляризационные свойства спектров КР оказались одинаковыми для поляризации возбуждающего излучения  $\mathbf{e}_i$  как вдоль [011], так и вдоль [010], хотя по правилам отбора они должны быть разные.

В соответствии с правилами отбора для КР (рассеяние назад) в случае (100)-ориентированной подложки GaAs [2], при  $\mathbf{e}_i \parallel [011]$  плазмофон активен в КР только при  $\mathbf{e}_s \parallel \mathbf{e}_i$ , в то же время при  $\mathbf{e}_i \parallel [010]$  он должен быть активен лишь при  $\mathbf{e}_s \perp \mathbf{e}_i$ . Обнаруженная одинаковая поляризация ( $\mathbf{e}_s \parallel \mathbf{e}_i$ ) плазмофонной полосы независи-

<sup>¶</sup> E-mail: mavrin@isan.troitsk.ru



**Рис. 1.** Поляризационные спектры КР (100)-ориентированной подложки легированного кристалла GaAs при возбуждении излучением  $\lambda = 647.1$  нм.



**Рис. 2.** Поляризационные спектры КР пористого кристалла GaAs при возбуждении излучением  $\lambda = 647.1$  нм.

мо от направления  $e_i$  может быть объяснена доминирующим вкладом фрелиховского рассеяния, обусловленного конечным значением волнового вектора  $q$  плазмфонона (в нашем случае  $q \sim 10^6$  см $^{-1}$ ).

Отметим, что наряду с плазмфононами в спектрах КР подложки (рис. 1) виден неэкранированный LO-фонон

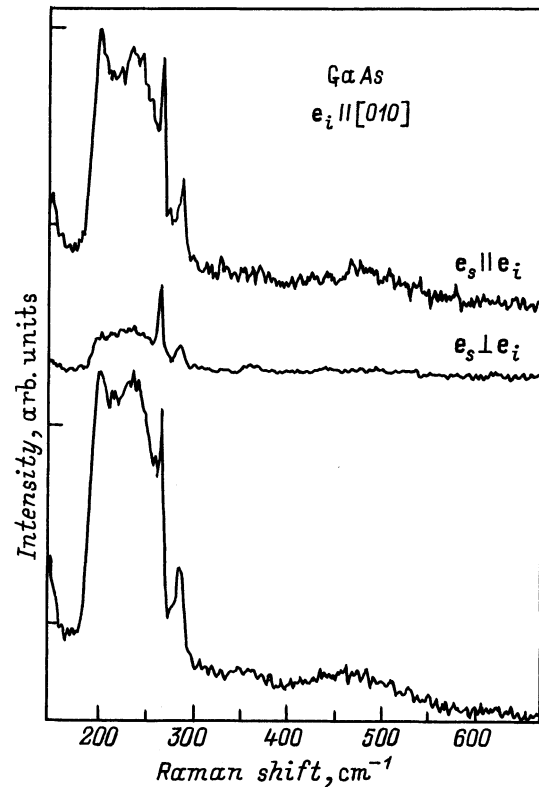
( $295$  см $^{-1}$ ) при  $e_s \parallel e_i$  за счет обоих фрелиховских вкладов (как поверхностного поля  $E_{\text{surf}}$ , так и  $q \neq 0$ ). В соответствии с правилами отбора [2] рассеяние на ТО-фононах запрещено при любом направлении  $e_s$  и  $e_i$ .

Спектры КР пористого кристалла GaAs (рис. 2) сопровождались значительной люминесценцией, особенно при возбуждении спектров линией  $647.1$  нм. Интенсивность полос LO-фонона и плазмфонона возрастала в 2–2.5 раза. Наряду с этими полосами видна широкая полоса  $200$ – $260$  см $^{-1}$ , которая по своему положению и форме близка к полосе аморфного мышьяка [7]. Кроме того, в спектрах наблюдается узкая полоса ТО-фонона ( $\sim 269$  см $^{-1}$ ), запрещенного в спектре подложки.

Вообще говоря, появление запрещенных ТО-фононов может быть обусловлено несколькими причинами.

Во-первых — разупорядочение кристаллографических ориентаций нанокристаллов в пористом кристалле. Это не подтверждается рентгеноструктурными данными, согласно которым пористый слой сохраняет макроскопическую ориентацию исходной подложки.

Во-вторых — возникновение дефектов в кристаллической решетке [8]. В принципе дефекты могут привести к деполяризации спектра. В частности, спектр GaAs с примесью атомов Al [9] определяется плотностью однофононных состояний, и вблизи частоты ТО-фонона возникает двойной максимум шириной  $15$ – $20$  см $^{-1}$ . В то же



**Рис. 3.** Поляризационные спектры КР пористого кристалла GaAs при возбуждении излучением  $\lambda = 514.5$  нм. Нижний спектр получен без поляризатора для рассеянного света. Спектральное разрешение  $3.5$  см $^{-1}$ .

время мы наблюдаем максимум ТО-фонона шириной  $\leq 3.5 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Более того, согласно измерениям [10], в пористом кристалле линии становятся более узкими, чем в спектре исходного кристалла, что не может согласовываться с существенным влиянием дефектов на спектр пористого кристалла.

В-третьих — многократное рассеяние как возбуждающего, так и рассеянного излучения [8]. Для оценки этого вклада очень важно отметить, что поляризационные свойства плазмофононной полосы не изменились после анодного травления (рис. 2). Как и в спектре подложки, плазмофонон в спектре пористого кристалла в основном проявляется только при  $\mathbf{e}_s \parallel \mathbf{e}_i$  при любом направлении  $\mathbf{e}_i$ . Сохранение поляризационных свойств не согласуется с предположением о нарушении поляризационных правил отбора в пористых кристаллах за счет многократных отражений [8], которое было сделано на основании появления полосы ТО-фонона в запрещенных геометриях рассеяния. Мы полагаем, что ТО-фонон может проявиться и по другой причине, которую мы обсудим далее.

При анодном травлении возникают поры со средним диаметром значительно меньше длины возбуждающего света и проникающие на глубину в несколько микрометров (в GaAs глубина проникновения возбуждающего излучения  $\lesssim 0.1 \text{ мкм}$ ). При травлении поверхности, соответствующей кристаллографической плоскости кубического кристалла, перпендикулярной кристаллографической оси, поры ориентированы в основном перпендикулярно поверхности. В этом случае существуют компоненты поля  $\mathbf{E}_{\text{surf}}$ , не только перпендикулярная плоскости поверхности подложки, как в исходном кристалле, но и параллельная этой плоскости за счет наличия поверхностных полей в боковых поверхностях пор. Ориентация пор и волнового вектора фононов при рассеянии назад перпендикулярно поверхности подложки затрудняет проявление эффектов пленения для ТО-фононов и становится проблематичным предположение о деполаризации ТО-спектра из-за этого эффекта [8]. Учитывая существенный вклад поверхностных слоев в спектр КР пористого кристалла, рассмотрим возможное влияние поверхностного поля  $E_{\text{surf}}$  в боковых поверхностях пор на правила отбора.

Для определенности рассмотрим случай, когда поле  $\mathbf{E}_{\text{surf}}$  в боковых поверхностях направлено вдоль [010], т.е. параллельно поверхности подложки. В присутствии электрического поля колебания должны классифицироваться в соответствии с группой  $C_{2v}$ , являющейся пересечением групп  $T_d$  исходного кристалла и  $C_{\infty v}$  поверхностного электрического поля. Причем ось  $Oz$  в группе  $C_{2v}$  лежит в плоскости подложки вдоль [010], а ось  $Oy$  (или  $Ox$ ) перпендикулярно плоскости подложки вдоль [100]. Используя таблицы корреляции неприводимых представлений групп  $T_d$  и  $C_{2v}$  [11], находим, что активное в КР трижды вырожденное колебание  $F_2(x, y, z)$  в группе  $T_d$  расщепляется на три компоненты  $A_1(z)$ ,  $B_1(x)$  и  $B_2(y)$  в группе  $C_{2v}$ . Из вида тензоров КР для группы  $C_{2v}$

следует, что в нашем эксперименте компонента  $A_1(z)$  становится активной при  $\mathbf{e}_s \parallel \mathbf{e}_i$ , тогда как остальные компоненты активны при  $\mathbf{e}_s \perp \mathbf{e}_i$ . Поскольку при рассеянии назад волновой вектор фонона  $\mathbf{q} \perp Oz$ ,  $Ox$  (или  $Oy$ ), в обеих геометриях становятся разрешенными ТО-фононы, и мы приходим к выводу, что поверхностное электрическое поле  $\mathbf{E}_{\text{surf}}$  в боковых поверхностях пор может активизировать ТО-фононы в приповерхностных слоях пор в геометриях, когда они должны быть запрещены для макроскопической симметрии  $T_d$  пористого кристалла. В случае других направлений  $\mathbf{E}_{\text{surf}}$ , параллельных поверхности подложки, анализ приводит к такому же результату. Вероятно, такой же механизм ответствен за наблюдение ТО-фононов в спектрах КР одиночных интерфейсных островков в сверхрешеточных структурах [12].

Низкочастотный сдвиг ТО-фонона ( $\leq 1 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре пористого GaAs по сравнению с частотой ТО-фонона в исходной подложке свидетельствует о присутствии растягивающих напряжений в пористом кристалле. Если эти напряжения параллельны плоскости подложки, то они могут также внести дополнительный вклад в интенсивность запрещенных ТО-фононов.

В заключение отметим, что в спектре пористого GaAs (рис. 2) видны еще слабые полосы 328 и 372  $\text{см}^{-1}$ . Их возникновение, вероятно, обусловлено теми же особенностями диэлектрической функции пористого легированного полупроводника, которые ранее рассматривались при обсуждении спектров КР легированного пористого кристалла InP [13].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 00-02-16138) и МНТП "Физика твердотельных структур" (проект № 97-1073).

## Список литературы

- [1] E. Burstein. В сб.: *Raman Scattering in Material Science*. Сер. *Materials Science* (Berlin, Springer, 2000) v. 42, p. 30.
- [2] М. Кардона. В сб.: *Рассеяние света в твердых телах*. Сер. *Проблемы прикладной физики* (М., Мир, 1984) вып. II, с. 35. [Пер. с англ.: *Light scattering in solids II. Topics in Applied Physics*, ed. by M. Cardona, G. Güntherodt (Berlin–Heidelberg–N.Y., Springer Verlag, 1982) v. 50].
- [3] A. Pinczuk, E. Burstein. *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1073 (1968).
- [4] H.J. Stolz, G. Abstreiter. *Sol. St. Commun.*, **36**, 857 (1980).
- [5] A. Mooradian, A.H. McWhorter. In: *Light Scattering Spectra of Solids*, ed. by G.B. Wright (N.Y., Springer, 1968) p. 297.
- [6] Г. Абстрайтер, М. Кардона, А. Пинчук. В сб.: *Рассеяние света в твердых телах*. Сер. *Проблемы прикладной физики* (М., Мир, 1986) вып. IV, с. 13 [Пер. с англ.: *Light scattering in solids IV. Topics in Applied Physics*, ed. by M. Cardona, G. Güntherodt (Berlin–Heidelberg–N.Y.–Tokyo, Springer Verlag, 1984) v. 54].
- [7] J.S. Lannin. *Phys. Rev. B*, **15**, 3863 (1977).
- [8] I.M. Tiginyanu, G. Inner, J. Monecke, A. Vogt, H.L. Hartnagel. *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 491 (1997).
- [9] R. Carles, A. Zwick, M.A. Renucci, J.B. Renucci. *Sol. St. Commun.*, **41**, 557 (1982).

- [10] Н.Н. Мельник, Т.Н. Заварицкая, М.М. Рзаев, В.А. Караванский. *Тез. докл. межд. конф. по комбинационному рассеянию* (М., 1998) с. 398.
- [11] Г.Н. Жижин, Б.Н. Маврин, В.Ф. Шабанов. *Оптические колебательные спектры кристаллов* (М., Наука, 1984) с. 232.
- [12] D. Gammon, S.W. Brown, E.S. Snow, T.A. Kennedy, D.S. Katzer, D. Park. *Science*, **277**, 85 (1997).
- [13] V.N. Denisov, B.N. Mavrin, V.A. Karavanskii. *Phys. Lett. A*, **259**, 62 (1999).

*Редактор Л.В. Шаронова*

### **Anomalous polarization of Raman scattering by transverse and longitudinal phonons in a porous doped GaAs semiconductor**

V.N. Denisov, B.N. Mavrin, V.A. Karavanskii\*

Institute of Spectroscopy,  
Russian Academy of Sciences,  
142190 Troitsk, Russia

\* Institute of General Physics,  
Russian Academy of Sciences,  
117942 Moscow, Russia

**Abstract** Raman spectra of (100)-oriented porous doped GaAs crystal have been studied. Spectra of the plasmon–phonon coupled modes in both the initial crystal and the porous one were strongly polarized and did not depend on the polarization of exciting radiation. Both the preferential Fröhlich’s contribution into the Raman intensity by plasmon–phonons and the absence of the influence of defects and multiple reflection of the light on the polarization selection rules for the Raman scattering in porous GaAs were found. The reason for the breakdown of the Raman selection rules in the porous GaAs has been discussed.