

Особенности спектров рамановского рассеяния нитевидных кристаллов на основе соединений A_3B_5

© С.В. Карпов¹, Б.В. Новиков¹, М.Б. Смирнов¹, В.Ю. Давыдов², А.Н. Смирнов², И.В. Штром³,
Г.Э. Цырлин²⁻⁴, А.Д. Буравлев^{2,3}, Ю.Б. Самсоненко²⁻⁴

¹ Институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

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

³ Санкт-Петербургский академический университет — Научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: igorstrohm@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2010 г.)

Исследованы рамановские спектры нитевидных нанокристаллов (нановискеров) GaAs, выращенных на различных подложках и различающихся содержанием сфалеритной и вюрцитной фаз. Особое внимание уделено проявлению структурных особенностей в спектрах рассеяния нановискеров. Установлено, что для нановискеров характерны как случайные включения вюрцитных слоев в структуру сфалерита, так и непрерывный рост в вюрцитной фазе. Интерпретация спектра рассеяния согласуется с представлением о сложении дисперсионных зависимостей сфалерита при переходе к структуре вюрцита, что приводит к переводу краевонных мод в точке L в центрозонные моды структуры вюрцита и, как следствие, к появлению ряда новых фундаментальных мод разной симметрии. По спектрам рамановского рассеяния установлено появление в узких слоях нитевидных нанокристаллов гексагонального политипа $4H$ из-за случайной укладки гексагональных слоев. Существование сфалеритной и вюрцитной фаз в нитевидных нанокристаллах GaAs полностью коррелирует со спектрами фотолюминесценции, полученными на тех же образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракты № 02.740.11.0383, 16.740.11.0019 и 14.740.11.0592), различных научных программ Президиума РАН, грантов РФФИ и программ FP7 SOBONA и FUNPROB.

1. Введение

Нитевидные нанокристаллы (ННК), или нановискеры, представляют большой интерес как возможный материал для ряда оптоэлектронных устройств — лазеров, фотодетекторов, солнечных элементов и других приборов. Особый интерес представляет определение кристаллической структуры ННК, поскольку нитевидные кристаллы, в частности GaAs, образуют смешанную сфалеритно-вюрцитную структуру. У них появляются новые электронные и оптические свойства, поэтому нановискеры — объекты интенсивного исследования в современной физике.

В макроскопически объемном полупроводнике GaAs при нормальных условиях устойчива структура сфалерита (цинковая обманка — ZB). Когда хотя бы один из размеров уменьшается до значений, свойственных нановискерам или нанокристаллам, устойчивой может оказаться структура вюрцита (WZ). Наиболее ярко это проявляется в нитевидных нанокристаллах с большим отношением длины к диаметру в диапазоне размеров длины от единиц до нескольких десятков нанометров. Из-за малых диаметров вискерев, большого отношения поверхности к объему, кристаллизация происходит в

структуры, которые неустойчивы в объемных кристаллах [1–7]. С фундаментальной точки зрения возникновение полиморфизма в ННК GaAs особенно интересно, поскольку вюрцитная фаза арсенида галлия неустойчива в объемной форме, и ее электрические и оптические свойства малоизучены. В случае вискерев критический радиус, при котором можно ожидать кристаллизации в структуру вюрцита, как было показано в ряде работ [8–10], будет находится между 5 и 25 nm.

Сосуществование кристаллических структур сфалерита и вюрцита в образцах нановискеров GaAs было экспериментально подтверждено данными электронно-микроскопических исследований [11]. Для ННК возможны либо случайное включение гексагональных вюрцитных слоев в структуру ZB, либо непрерывный рост в WZ-фазе. Более того, при выращивании ННК GaAs методами молекулярно-пучковой эпитаксии могут формироваться области как вюрцитной фазы $2H$, так и политипной фазы $4H$ с размерами до 100 nm и более [12].

Сфалеритная (кубическая) и гексагональные политипные ($2H$, $4H$) структуры очень похожи в ближнем порядке, но различаются расположением атомов в смежных слоях. В структуре ZB расположение слоев плотнейшей упаковки атомов — $ABCABC\dots$, в гексагональном

политипе $2H$ (вюрцитная структура) — $ABAB\dots$, в политипе $4H$ последовательность слоев — $ABAC\dots$

Рамановская спектроскопия является важным методом изучения структурных особенностей ННК. Неупругое рассеяние света — стандартная бесконтактная техника характеристики материалов, которая позволяет получить главным образом информацию о фоновых модах в Γ -точке и в некоторых случаях о дисперсии фотонных ветвей. Исследование рамановских спектров, в том числе и на отдельных GaAs нановисерах [11,13,14], позволило установить, что при росте ННК возникают структуры с различным соотношением слоев ZB и WZ.

В настоящей работе обсуждаются структурные и оптические свойства нитевидных нанокристаллов GaAs, выращенных на различных подложках и различающихся содержанием сфалеритной и вюрцитной фаз. Особое внимание уделено проявлению этих структурных особенностей в спектрах рамановского рассеяния.

2. Образцы и методика

Синтез ННК был выполнен методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs (111) \bar{B} и Si (111) с прекурсором Au по методике, описанной в работе [15]. Кристаллическая структура ННК контролировалась методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

В работе были исследованы четыре образца: ННК GaAs с разным соотношением кубической и гексагональной фаз, выращенные на подложке GaAs (образцы *A* и *B*); ННК GaAs, выращенные на кремниевой подложке (образец *C*); и ННК AlGaAs, выращенные на подложке GaAs и содержащие две квантовые точки GaAs в центральной части на конце ННК (образец *D*).

Согласно данным электронной микроскопии, в образце *A* преобладает структура ZB, тогда как в образце *B* — структура WZ. Результаты исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ) образцов *A* и *B* были представлены в работе [16]. На рис. 1, *a* приведены спектры ФЛ ($T = 5$ K) этих образцов. Для образца *A* (с преобладающей структурой ZB) в спектре ФЛ наблюдается максимум излучения экситонов на длине волны 816 nm, который при уменьшении диаметра ННК смещается в коротковолновую сторону на 3–4 nm. В спектре ФЛ образца *B* (с преобладающей структурой ZW) наблюдается полоса около 838 nm, которую связывают с излучением экситонов в структуре WZ.

По данным электронной микроскопии образец *C* характеризуется присутствием как сфалеритной, так и вюрцитной структур. В спектре ФЛ этого образца (рис. 1, *a*) наблюдаются две полосы с максимумами на 816 и 838 nm. Это связано с наличием в нем большого количества дефектов упаковки и также, возможно, некоторого структурного беспорядка из-за присутствия в структуре ННК двойников.

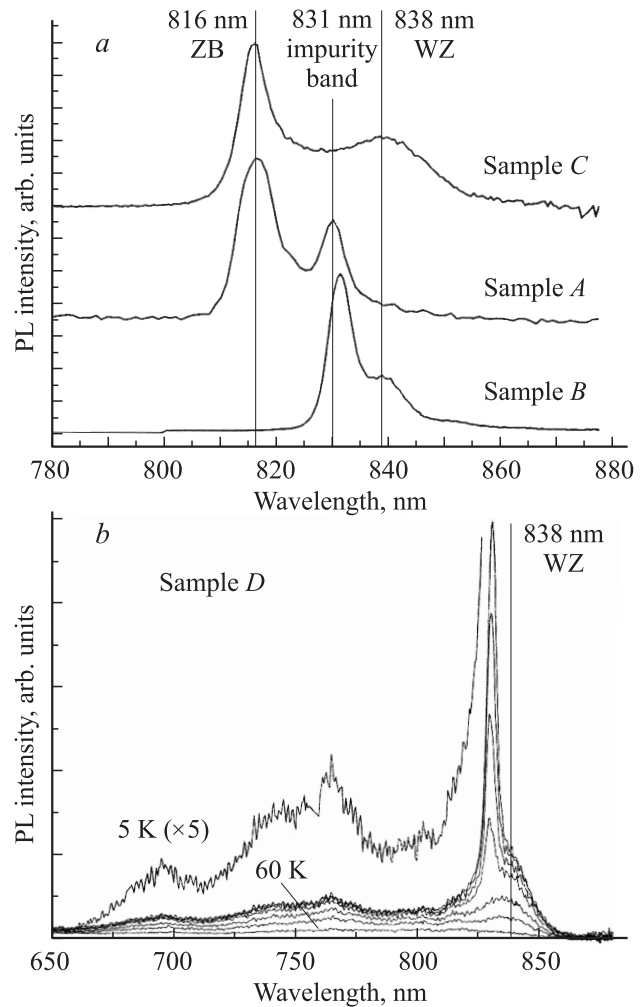


Рис. 1. Спектры ФЛ четырех исследуемых образцов. *a* — ФЛ образцов *A*, *B*, *C*. Показаны положения линий ФЛ экситонов в спектре ZB (816 nm) и в спектре WZ (838 nm). *b* — изменение спектра ФЛ образца *D* в интервале температур от 60 до 5 K. Спектр ФЛ при 5 K усилен в 5 раз.

Образец *D*, имеющий гетерофазную структуру, характеризуется сложным спектром ФЛ (рис. 1, *b*). Наряду с пиком при 838 nm, который можно приписать излучению ННК GaAs со структурой вюрцита, и примесным излучением с пиком 831 nm наблюдается широкая полоса в области 75 nm, которая была исследована в работе [17]. Структура полосы приписывается излучению ННК AlGaAs и квантовой точке GaAs.

Исследования рамановских спектров образцов *A*, *B*, *C* и *D* были проведены при комнатной температуре на спектрометрической установке Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащенной конфокальным микроскопом. Для возбуждения спектра рассеяния использовался Ar^+ -лазер (длина волны $\lambda = 514$ nm). Плотность лазерного излучения на образце была 2.5–50 kW/cm².

Обозначения, используемые в настоящей работе для описания геометрии рамановского эксперимента, являются стандартными. В этих обозначениях z -направление

соответствует c -оси гексагональной структуры, x и y — симметрично вырожденные направления, перпендикулярные c -оси. Направление роста вискеро́в сфалеритной структуры соответствуют направлению $[111]$ кубической структуры, в гексагональной структуре — это направление $[0001]$. Исследуемые нами ННК обычно имеют шестиугольное поперечное сечение с типичными размерами около $\sim 1 \mu\text{m}$ по длине и примерно $20\text{--}50 \text{ nm}$ по диаметру в основании [12].

3. Результаты и обсуждение

Структура сфалерита (пр.гр. T_h^4 , примитивная ячейка содержит два атома) имеет простое механическое представление $\Gamma = 2F_2$, а фоннный спектр — одну оптическую ветвь, которая расщеплена на продольную и поперечную. В рамановских спектрах кристаллов, имеющих сфалеритную структуру, наблюдаются только две линии, соответствующие поперечному (ТО) и продольному (ЛО) фононам. Для недеформированного объемного GaAs значения частот этих фононов равны 268 и 292 cm^{-1} соответственно.

В спектрах образца A с ННК, выращенными на подложке GaAs, также в основном наблюдаются линии ЛО- и ТО-колебаний структуры ZB с частотами, близкими к их значениям в объемных кристаллах. Поляризованные рамановские спектры образца A с ННК GaAs, полученные в двух различных точках образца (р.1 и р.2) в геометриях рассеяния $z(xx)\bar{z}$ и $z(xy)\bar{z}$, показаны на рис. 2. Для сравнения на этом же рисунке представлены спектры подложки GaAs (111), полученные в этих же геометриях рассеяния.

В спектре, полученном в точке 1 (р. 1, рис. 2), наблюдаются две линии на частотах, соответствующих поперечному ($\omega_{\text{TO}} \approx 268 \text{ cm}^{-1}$) и продольному ($\omega_{\text{LO}} \approx 292 \text{ cm}^{-1}$) фононам в GaAs со структурой ZB. Интенсивность линии ЛО-фонона меньше, чем интенсивность линии ТО-фонона, и зависит от места наблюдения на образце. Ширина линии на полувысоте для ТО-фонона равна 3.0 cm^{-1} , а для ЛО-фонона — 3.5 cm^{-1} . Эти значения немного больше величин, характерных для высококачественного GaAs (2.6 и 3.0 cm^{-1} соответственно для ТО- и ЛО-фононных линий). Уширение линий относительно объемного кристалла может быть связано с присутствием в структуре ННК двойников, которые вносят в кристаллическую решетку некоторый структурный беспорядок. Присутствие в спектрах ННК линий с параметрами, близкими к параметрам линий объемного материала, указывает на достаточно хорошее кристаллическое качество ННК со структурой ZB. Это заключение согласуется с результатами исследования ФЛ этого образца, представленными в работе [16].

Кроме того, в некоторых областях образца A , имеющего по данным ФЛ и электронной микроскопии структуру ZB [16], наблюдается линия с частотой 258 cm^{-1} (р.2, рис. 2). Как было показано в работе [11], появление

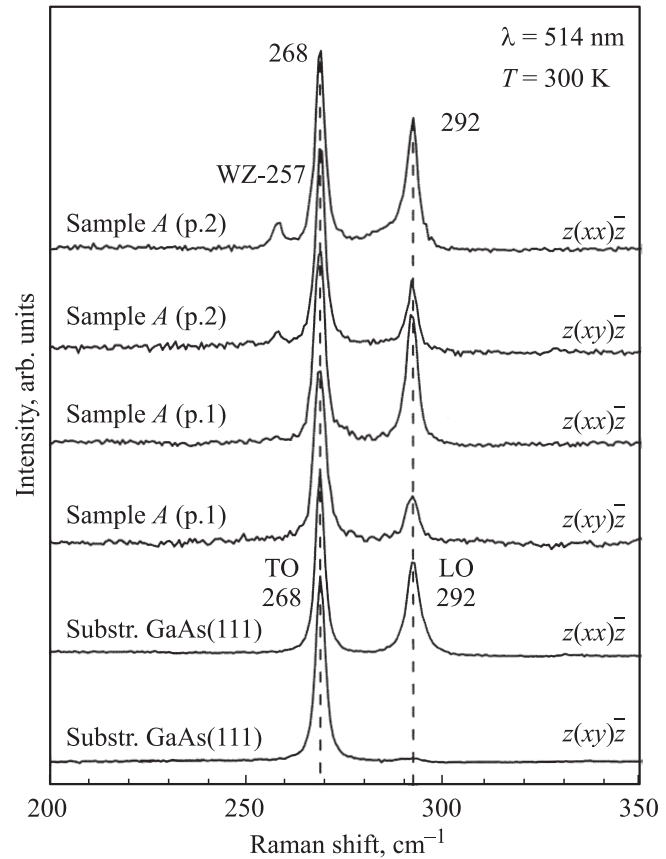


Рис. 2. Рамановские спектры образца A с ННК GaAs, полученные в разных точках образца (р.1 и р.2) в геометриях рассеяния $z(xx)\bar{z}$ и $z(xy)\bar{z}$. Для сравнения представлены спектры подложки GaAs (111), полученные в этих же геометриях рассеяния.

в рамановском спектре линии на этой частоте связано с наличием в ННК GaAs вюрцитной фазы.

Структура вюрцита характеризуется пространственной группой симметрии $C_{6v}^4 (P6_3mc)$. Примитивная ячейка такой структуры содержит четыре атома. Это означает, что рассматриваемая кристаллическая решетка имеет 12 степеней свободы, т.е. три акустических и девять оптических ветвей, согласно данным стандартного теоретико-группового анализа в кристаллах с вюрцитной структурой существуют следующие колебания: две моды симметрии $A_1(z)$, две моды симметрии $E_1(x, y)$, две моды симметрии E_2 и две моды симметрии B_1 [18].

Одна мода A_1 и одна дважды вырожденная мода E_1 являются акустическими колебаниями, а остальные — оптическими. Из оптических колебаний моды симметрии E_2 активны в рамановских спектрах, моды A_1 и E_1 активны как в ИК-спектрах, так и в рамановских спектрах, а две моды симметрии B_1 не активны ни в ИК-спектрах, ни в рамановских спектрах (так называемые „silent“-моды).

Ветви оптических фононов, активных в ИК-спектрах, расщепляются на продольную и поперечную компоненты под действием макроскопического электрического

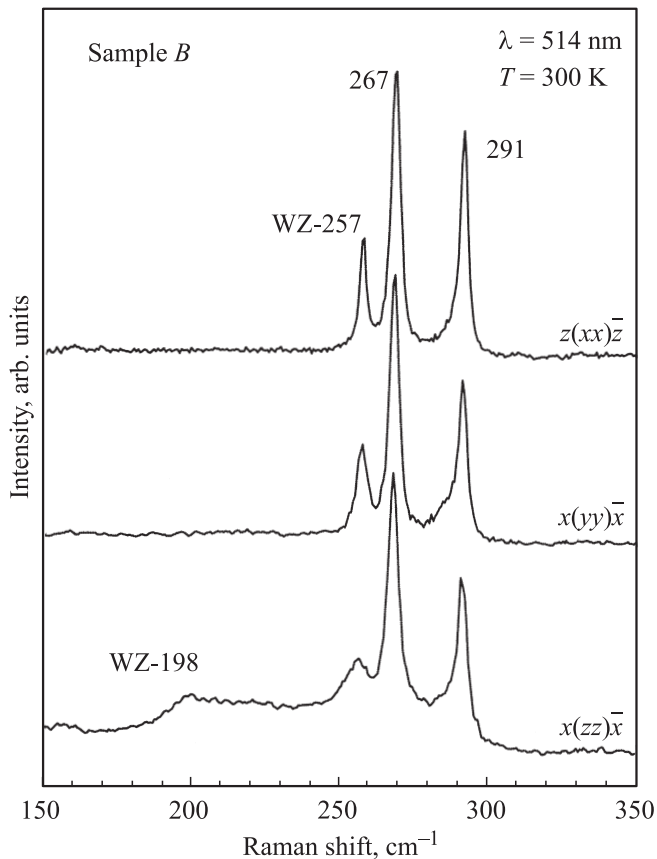


Рис. 3. Рамановские спектры образца *B* с ННК GaAs, полученные в геометриях рассеяния $z(xx)\bar{z}$, $x(yy)\bar{x}$ и $x(zz)\bar{x}$.

поля, связанного с продольными колебаниями. Таким образом, в рамановских спектрах первого порядка гексагонального арсенида галлия должны были бы наблюдаться шесть оптических мод: $\Gamma = A_1(\text{TO}) + A_1(\text{LO}) + E_1(\text{TO}) + E_1(\text{LO}) + 2E_2$. Согласно правилам отбора, в геометрии рассеяния $z(xx)\bar{z}$ должны наблюдаться три оптических фонона $E_2(\text{low})$, $E_2(\text{high})$ и $A_1(\text{LO})$, в $z(xy)\bar{z}$ — $E_2(\text{low})$ и $E_2(\text{high})$, в $x(yy)\bar{x}$ — $E_2(\text{low})$, $E_2(\text{high})$ и $A_1(\text{TO})$, в $x(zz)\bar{x}$ — $A_1(\text{TO})$, в $x(yz)\bar{x}$ — $E_1(\text{TO})$.

Рамановские спектры образца *B*, который имеет преимущественно гексагональную структуру, представлены на рис. 3 (геометрии $z(xx)\bar{z}$, $x(yy)\bar{x}$ и $x(zz)\bar{x}$). В спектрах наблюдаются линии LO- и TO-мод с частотами 291 и 267 cm^{-1} , характерными для объемного GaAs со структурой ZB. В этих геометриях рассеяния наряду с линиями LO- и TO-мод наблюдается также линия на частоте 257 cm^{-1} , появление которой связывается с наличием вюрцитной фазы в ННК GaAs [11]. Интенсивность этой линии существенно больше, чем в образце *A*, что может быть связано с большим количеством вюрцитной фазы в ННК GaAs. Это подтверждается и данными ФЛ.

Относительная интенсивность этой линии зависит от симметрии наблюдаемой моды, т.е. от геометрии рассеяния и поляризации света. В работе [11] линия 257 cm^{-1}

интерпретируется как линия симметрии $E_2(\text{high})$, однако в этом случае она должна быть разрешена только в геометриях $z(xx)\bar{z}$, $z(xy)\bar{z}$ и $x(yy)\bar{x}$. Если эта линия соответствует симметрии $A_1(\text{TO})$, то она разрешена только в спектрах $x(yy)\bar{x}$ и $x(zz)\bar{x}$. Экспериментальные рамановские спектры указывают на то, что линия на частоте 257 cm^{-1} в образце *B* присутствует в той или иной мере во всех поляризациях, т.е. имеет место существенная деполяризация рамановского спектра образца *B*, что не позволяет однозначно определить симметрию этой моды. Проявление этой моды в запрещенных поляризациях связывают либо с частичной разупорядоченностью ННК и механическими деформациями, либо с наклонным ростом ННК на плоскости подложки. Эта трактовка, однако, не согласуется с анализом ширины линии обуславливаемой моды. В поляризации $z(xx)\bar{z}$ полуширина составляет приблизительно 3 cm^{-1} , что предполагает значительно большее время жизни вюрцитного фонона по сравнению с фоном ZB и является, вероятно, уникальным свойством вюрцитной структуры. В то же время в других поляризациях ширина этой линии значительно больше. В спектре $z(xx)\bar{z}$ линия 257 cm^{-1} имеет полуширину около 10 cm^{-1} , а сам спектр больше похож на спектр рассеяния второго порядка.

Другой особенностью изучаемого спектра образца *B* является присутствие в спектре рассеяния в некоторых областях образца моды с частотой $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$, причина появления которой может быть связана с существованием в структуре ННК ошибочно упакованных гексагональных слоев типа *A*, *B* и *C*, вызывающих образование гексагональных политипов [12].

Присутствие в рамановском спектре GaAs вискерных линий ~ 200 и 257 cm^{-1} может быть объяснено также существованием микрослоев кристаллического As, возникающего из-за избытка As при выращивании вискерных (либо из-за появления окислов Ga) [19].

Для выяснения вопроса о качестве кристаллической структуры синтезированных ННК был исследован образец *C* с ННК GaAs, выращенными на подложке кремния, чтобы исключить вклад спектра подложки GaAs в рамановский спектр. Образец *C* по данным электронно-микроскопических и ФЛ-исследований характеризуется присутствием как сфалеритной, так и вюрцитной структуры. Спектры этого образца, измеренные как с очень малой мощностью возбуждения 10 и 50 kW/cm^2 , так и при мощности до 1000 kW/cm^2 , показаны на рис. 4. Кроме того, на рисунке приведен спектр подложки Si, на которой выращены ННК. Это позволяет в интерпретации принимать во внимание даже слабые широкие линии рассеяния в низкочастотной области спектра. В рамановском спектре образца *C* существуют особенности, не наблюдавшиеся в образцах *A* и *B*.

Прежде всего, в образце *C* ясно проявляется присутствующая вюрциту линия 257 cm^{-1} , причем ее интенсивность увеличивается при увеличении мощности возбуждения (кривые 5–7). Проявляются полосы с частотами 198 и 234 cm^{-1} и низкочастотные особенности вблизи 50,

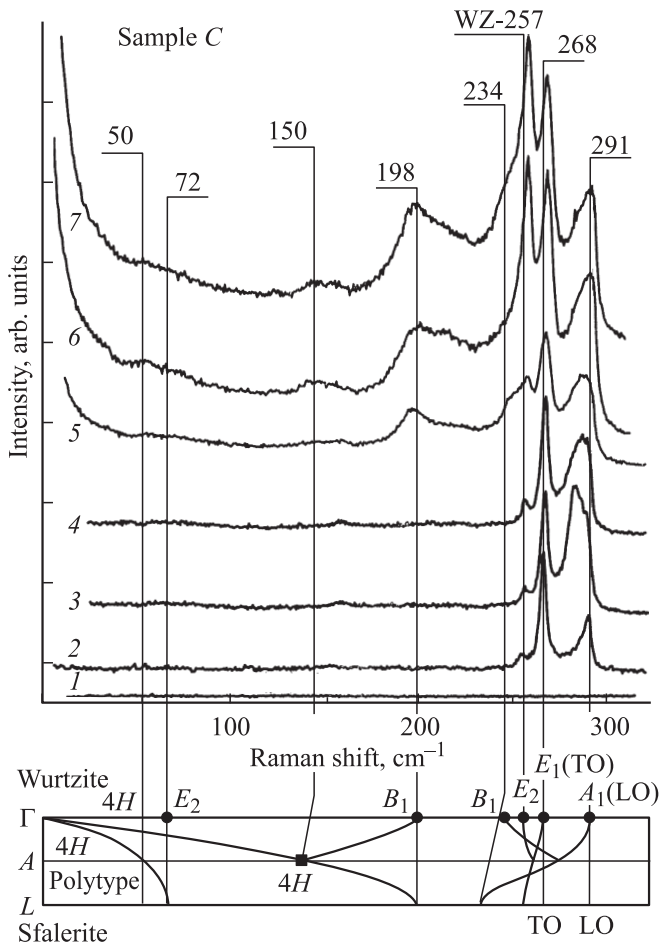


Рис. 4. Рамановский спектр образца *C* с ННК GaAs, выращенными на кремнии. 1 — спектр подложки Si. Геометрия рассеяния: 1 — $z(xy)\bar{z}$, 2 — $x(zz)\bar{x}$, 3 — $z(xx)\bar{z}$, 4 — $z(xy)\bar{z}$, 5–7 — $z(xx)\bar{z}$. Мощность возбуждения, mW: 1 — 0.06, 2 — 0.02, 3,4 — 0.15, 5 — 0.8, 6 — 2.0, 7 — 2.2. Внизу показаны дисперсионные ветви кристалла GaAs в направлении точки *L* зоны Бриллюэна и результаты сложения зоны при переходе от структуры сфалерита к политипам 2*H* (структура вюрцита) и 4*H*. Показаны возникающие из краезонных колебаний оптически активные в рассеянии частоты в центре зоны и их соответствие спектрам.

72 и 150 cm^{-1} , обращает на себя внимание перераспределение интенсивности спектра в области продольно-поперечного расщепления. Линия продольной LO-моды спектра ННК значительно уменьшается по интенсивности относительно интенсивности линии объемного материала, а в интервале ТО–ЛО проявляется контур полосы, сдвинутый либо до 283 cm^{-1} , либо до 288 cm^{-1} в низкочастотную сторону. В то же время контур моды поперечного типа ТО остается без сдвига на частоте 268 cm^{-1} . Причиной этого могут быть размерные эффекты, связанные либо с диполь-дипольным взаимодействием полярных оптических колебаний [20], либо с возникновением поверхностного оптического фона [21].

Однако более весомым фактом, объясняющим наблюдаемые в рамановских спектрах особенности, может являться, по-видимому, нарушение периодичности укладки гексагональных слоев при образовании сфалеритной и вюрцитной структур.

В работе [12] было показано, что при выращивании ННК GaAs методами молекулярно-пучковой эпитаксии помимо возникновения вюрцитной фазы могут формироваться области, содержащие политипы гексагональной фазы 2*H* (вюрцит) и фазы 4*H*. Последняя соответствует гексагональной решетке, образованной чередованием слоев с упаковкой, типичной для ZB и для WZ. Группа симметрии такой структуры (политип 4*H*) $C_{6v}^4(P6_3mc)$ такая же, как и у структуры WZ, а ячейка в 2 раза больше — она соответствует удвоенному значению постоянной решетки *c*. Структура имеет 24 типа фундаментальных колебаний, которые разбиваются на группы, соответствующие различным неприводимым представлениям группы симметрии следующим образом:

$$\Gamma = 4A_1 + 4B_1 + 4E_1 + 4E_2.$$

Отсутствие вклада спектра объемного материала подложки GaAs в рамановский спектр образца *C* позволило увидеть реальный характер спектра массива ННК и интерпретировать его с учетом сложения фонных ветвей зоны Бриллюэна (ЗБ) вследствие удвоения примитивной ячейки при переходе от структуры сфалерита к структуре вюрцита ZB → WZ. Существование политипной фазы 4*H* дополнительно усложняет спектр рассеяния. Если пренебречь различиями в дальнем порядке структур вюрцита (политипа 2*H*) и политипа 4*H*, то фотонный спектр структуры 4*H* можно представить как результат нового сложения ЗБ вюрцитной структуры в направлении Γ –*A*. В таком случае спектр фундаментальных колебаний политипа 4*H* будет включать фотоны из точек Γ и *A* зоны Бриллюэна структуры 2*H*.

Для иллюстрации указанного в нижней части рис. 4 приведена дисперсионная зависимость фонных ветвей объемного кристалла GaAs со структурой ZB в направлении (111). (В структуре WZ это направление соответствует направлению (0001)). Проявление частот этих ветвей можно наблюдать при распространении фотонов в направлении оптической оси WZ, что соответствует возбуждению рамановских спектров в геометрии рассеяния назад. Первое сложение дисперсионных зависимостей структуры ZB приводит к переводу краезонных мод в точке *L* в центрозонные моды структуры WZ и, как следствие, к появлению ряда новых фундаментальных мод разной симметрии: E_2 , B_1 , $A_1(LO)$, $E_1(TO)$, $A_1(LO)$, $E_1(TO)$. Из них только некоторые проявляются в рассеянии. Соотнесение мод с линиями спектра и значения наблюдаемых частот приведены на рис. 4. Линия рассеяния с частотой 257 cm^{-1} , с которой связывается [11] наличие вюрцитной структуры ННК, является, по-видимому, линией симметрии $E_2(\text{high})$ структуры WZ, возникающей из краезонной моды ТО-ветви сфалерита. Присутствие

этой линии в спектрах с поляризацией $x(zz)\bar{x}$ связано, возможно, с проявлением разрешенной правилами отбора поперечной моды $A_1(TO)$.

Ярко проявляющаяся в образце *C* полоса при 198 cm^{-1} , которая с меньшей интенсивностью наблюдается и в образце *B*, ранее в литературе по спектрам вискеро GaAs подробно не обсуждалась. Можно предположить, что эта линия связана с рассеянием на фоне симметрии B_1 , который, согласно правилам отбора, не активен ни в спектре поглощения, ни в спектре рассеяния. Его проявление в рамановских спектрах, возможно, связано с нарушением правил отбора по волновому вектору из-за дефектов кристаллообразования и механических напряжений, появляющихся при росте смешанной ZB–WZ-структуры. Появление политипа $4H$ переводит эту моду в активную в рассеянии моду симметрии A_1 .

Обсуждаемая пара линий 257 и $\sim 198\text{ cm}^{-1}$ проявляется в каждом спектре изученных нановискеро образца *C*. Появление линии 257 cm^{-1} и запрещенной „silent“ B_1 моды $\sim 198\text{ cm}^{-1}$ указывает на существование WZ-фазы в структуре ННК. Таким образом, наблюдаемая корреляция между проявлением этих двух линий в спектре может служить доказательством существования вюрцитной структуры. Дополнительное плечо вблизи 234 cm^{-1} с низкочастотной стороны от WZ-моды 257 cm^{-1} , возможно, вызвано проявлением краезонного колебания, принадлежащего в структуре ZB продольной оптической ветви и переходящего при сложении ZB в запрещенную моду типа B_1 структуры WZ. Аналогично этому линию с частотой 72 cm^{-1} можно отнести к фону типа $E_2(\text{low})$ структуры WZ, который образован сложением поперечной акустической ветви структуры ZB.

Высокая интенсивность запрещенной в первом порядке рассеяния линии 198 cm^{-1} указывает на возможность существования в ННК большого количества упакованных в случайной последовательности гексагональных слоев разного типа, что может провоцировать существование политипов $2H$ и $4H$. Дефекты упаковки, создающие в структуре ННК политип $4H$, переводят „silent“ моду B_1 из-за сложения ZB в оптически активную моду симметрии A_1 , что схематически отражено на рис. 4. Дополнительное сложение зоны Бриллюэна из-за удвоения числа периодических плотноупакованных слоев АВАС... приводит к проявлению в спектре рассеяния частот из точки *A* на границе зоны политипа $2H$. Краезонные моды поперечной и продольной акустической ветви политипа $4H$ (отмеченные на рис. 4 темными квадратами) с частотами ~ 50 и $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ создают в спектре ясно наблюдаемые полосы. Нужно добавить, что формальное появление политипов более высоких порядков ($6H, 8H$... и т.д.), которые могут возникать в узких слоях ННК при ошибочной укладке гексагональных слоев, будет приводить к дальнейшему удвоению примитивной ячейки предыдущего политипа и дальнейшему сложению зоны Бриллюэна. Это в свою очередь может приводить к проявлению в рамановских спектрах частот всей зоны. Сложный спектр образца *B*

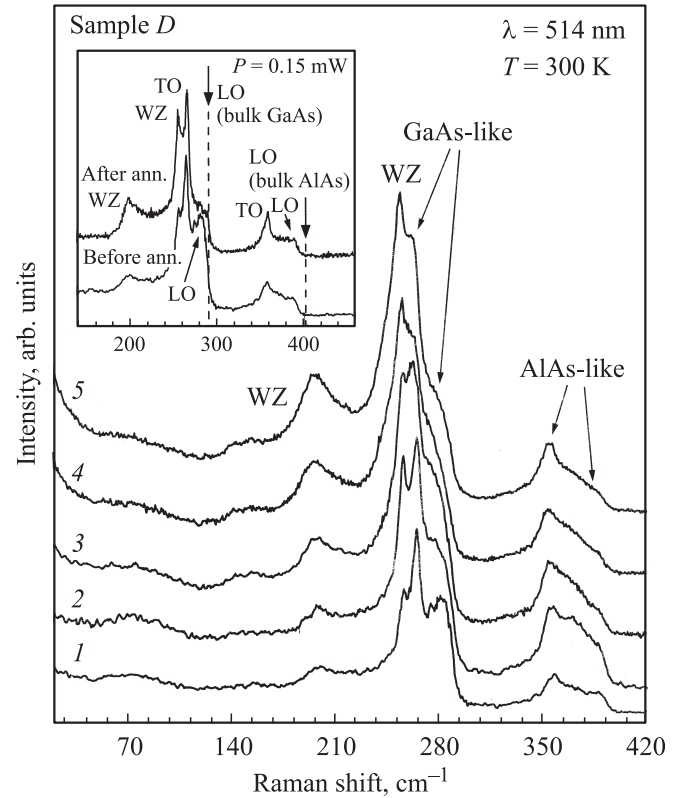


Рис. 5. Рамановский спектр образца *D* со сложной гетеро-структурой. Геометрия рассеяния $z(xx)\bar{z}$, мощность возбуждения, mW: 1 — 0.15, 2 — 0.3, 3 — 0.6, 4 — 1.3, 5 — 3.0. На вставке представлены спектры образца *D* до и после „светового“ отжига лазером с мощностью 1000 kW/cm^2 .

как раз может быть объяснен вкладом в рассеяние спектра второго порядка (рис. 3).

Весьма интересен и необычен эффект возрастания интенсивности полос вюрцитных мод 257 и 198 cm^{-1} при увеличении возбуждения от 300 до 1000 kW/cm^2 . Наблюдаемые изменения интенсивности как разрешенной $E_2(\text{high})$, так и запрещенной B_1 вюрцитных мод сохраняются в рамановских спектрах образца и после однократного мощного облучения, что хорошо видно из приведенных на рис. 4 спектров (кривые 5–7). Вероятно, что при локальном нагреве происходит переход термодинамически неустойчивой в ННК ZB-фазы в WZ-фазу с большим содержанием дефектов. Этот эффект требует дальнейшего изучения.

Особый интерес представлял образец *D*, в котором существуют ННК AlGaAs с вставкой в гексагональный нановискер области GaAs размером около $2 \times 8\text{ nm}$. В таком образце можно ожидать большого количества структурных дефектов, что может привести к существенному изменению соотношения вюрцитно-сфалеритных слоев нанобразований. Ранее такая структура ННК методом рамановской спектроскопии не изучалась.

Спектр этого образца в геометрии $z(xx)\bar{z}$ в одной точке образца и при разных мощностях возбуждения

представлен на рис. 5. В спектре смешанного кристалла $Al_xGa_{1-x}As$, для которого характерно двухмодовое поведение фундаментальных частот [22], наблюдаются две области с полосами, относящимися к продольному $A_1(LO)$ и поперечному $E_1(TO)$ колебаниям как арсенида галлия, так и арсенида алюминия с частотами в областях $250-300$ и $360-400\text{ см}^{-1}$ соответственно.

С применением метода факторного анализа, позволяющего выделить число линейно-независимых складов в набор спектров, было обработано 46 спектров образца D в области $240-320\text{ см}^{-1}$, представленных матрицей 46×124 . Анализ показал, что в этой области спектра имеются три линии с частотами вблизи 255 , 265 и 268 см^{-1} и две отдельно расположенные линии с частотами 284 и 291 см^{-1} . Знание поведения двухмодовой зависимости частот твердого раствора $AlGaAs$ [23] по положению A_1 и E_1 LO- и TO-мод в $AlAs$ (374 и 356 см^{-1}) и $GaAs$ (284 и 265 см^{-1}) позволило установить концентрацию Ga в твердом растворе. Наблюдаемое положение мод смешанного кристалла показывает, что нановискеры соответствуют составу твердого раствора $Al_{0.25}Ga_{0.75}As$, но в спектре проявляется также пара слабых линий с частотами 291 и 268 см^{-1} , относящихся к рамановскому спектру либо квантовых точек GaAs, либо зарастающего слоя GaAs структуры ННК. Это хорошо заметно при малых энергиях возбуждения (рис. 5, кривые 1 и 2).

Во всех спектрах наблюдается также линия с частотой около 257 см^{-1} , которая по своему положению, как и в образце с вискерами, выращенными на кремнии (рис. 3), принадлежит вюрцитной структуре. Это подтверждается и тем, что в рамановском спектре появляется „silent“ мода B_1 с частотой $\sim 200\text{ см}^{-1}$. Решить, однако, принадлежит вюрцитная структура нановискерам твердого раствора или чистого GaAs (в квантовой точке или слое), невозможно, поскольку точное положение линий вюрцитной фазы объемного GaAs неизвестно. В целом, результаты анализа рамановского рассеяния образца D находятся в согласии с результатами исследования спектров ФЛ этого образца [15].

На вставке к рис. 5 показан рамановский спектр образца D после его облучения лазером с мощностью около 1000 kW/cm^2 . Показаны спектры, записанные до и после отжига при малой мощности возбуждения ($P = 0.15\text{ mW}$). При таком облучении линия 257 см^{-1} вюрцитной структуры увеличивает свою интенсивность более чем в 5 раз. Вероятно, речь идет о „световом“ отжиге, т. е. о перекристаллизации в процессе облучения светом, как это было показано в работе [23]. Конечный результат отжига зависит, судя по всему, как от размера ННК и от соотношения WZ—ZB-фаз в данной точке образца, так и от используемой мощности. Можно ожидать, что, если контролировать последствия отжига при выборе определенной дозы облучения, можно будет уверенно сделать выводы о механизмах перекристаллизации. Эти эффекты могут иметь практическое применение и требуют дальнейшего изучения.

4. Заключение

Проведенное исследование показало, что возникновение особенностей в рамановских спектрах ННК связано либо со случайным вкладом гексагональных вюрцитных слоев в структуру ZB, либо с закономерным ростом нановискеров как политипа $2H$ (вюрцита), так и политипа $4H$. Подобный вывод полностью коррелирует со спектрами ФЛ, полученными на тех же образцах. Обнаружено проявление краезонного акустического колебания ZB-структуры, переходящего в „silent“-моду $\sim 200\text{ см}^{-1}$ структуры вюрцита, и проявление краезонных мод политипа $4H$. Проанализирован колебательный спектр нановискеров, выращенных на основе твердого раствора $AlGaAs$ и включающих в свою структуру квантовые точки GaAs в центральной части и на конце нановискера. Анализ рамановского спектра такой сложной нитевидной гетероструктуры позволил по сдвигу частот LO- и TO-колебаний определить концентрацию компонентов Al и Ga в твердом растворе. В рамановских спектрах также обнаружены линии, связанные с квантовой точкой GaAs, что хорошо коррелирует со спектрами ФЛ.

Список литературы

- [1] A. Mishra, L.V. Titova, T.B. Hoang, H.E. Jackson, L.M. Smith, J.M. Yarrison-Rice, Y. Kim, H.J. Joyce, Q. Gao, H.H. Tan, C. Jagadish. Appl. Phys. Lett. **91**, 263 104 (2007).
- [2] R. Banerjee, A. Bhattacharya, A. Genc, B.M. Arora. Phil. Mag. Lett. **86**, 807 (2006).
- [3] R.E. Algra, M.A. Verheijen, M.T. Borgström, L.F. Feiner, G. Immink, W.J.P. van Enkevort, E. Vlieg, E.P.A.M. Bakkers. Nature (London) **456**, 369 (2008).
- [4] F. Jabeen, V. Grillo, S. Rubini, F. Martelli. Nanotechnology **19**, 275 711 (2008).
- [5] J. Noborisaka, J. Motohisa, T. Fukui. Appl. Phys. Lett. **86**, 213 102 (2005).
- [6] Q. Xiong, J. Wang, P.C. Eklund. Nano Lett. **6**, 2736 (2006).
- [7] J. Arbiol, S. Estradé, J.D. Prades, A. Cirera, F. Furtmayr, C. Stark, A. Laufer, M. Stutzmann, M. Eickhoff, M.H. Gass, A.L. Bleloch, F. Peiró, J.R. Morante. Nanotechnology **20**, 145 704 (2009).
- [8] N. Ghaderi, M. Peressi, N. Bingelli. Front. Fund. Comp. Phys. **1018**, 193 (2008).
- [9] T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura, T. Ito. J. Appl. Phys. **45**, Pt 2, L.275 (2006).
- [10] V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev. Phys. Rev. B **77**, 035 414 (2008).
- [11] I. Zardo, S. Conesa-Boj, F. Peiro, J.R. Morante, J. Arbiol, E. Uccelli, G. Abstreiter, A. Fontcuberta i Morral. Phys. Rev. B **80**, 245 324 (2009).
- [12] И.П. Сошников, Г.Э. Цырлин, Ю.Б. Самсоненко, В.Г. Дубровский, В.М. Устинов, О.М. Горбенко, D. Litvinov, D. Gerthsen. ФТТ **47**, 12, 2121 (2005).
- [13] S. Crankshaw, M. Moewe, L.C. Chuang, R. Chen, C. Chang-Hasnain. Polarized raman modes of a single wurtzite GaAs needle. Proc. of the Cong. on Lasers and Electro-Optics (CLEO). Baltimore, Maryland (2009).

- [14] 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**, 245 325 (2009).
- [15] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov. *Phys. Rev. B* **71**, 205 325 (2005).
- [16] B.V. Novikov, S.Yu. Serov, N.G. Filosofov, I.V. Shtrom, V.G. Talalaev, O.V. Vyvenko, E.V. Ubyivovk, Yu.B. Samsonenko, A.D. Bouravleuv, I.P. Soshnikov, N.V. Sibirev, G.E. Girlin, V.G. Dubrovskii. *Phys. Status Solidi (RRL)* **4/7**, 175 (2010).
- [17] V.N. Kats, V.P. Kochereshko, A.V. Platonov, G.E. Cirlin, A.D. Bouravleuv, Yu.D. Samsonenko, J. Bleuse, H. Mariette. *Proc. of the 18th Int. Symp. „Nanostructures: physics and technology“*. St.Petersburg, Russia (2010). P. 162.
- [18] C.A. Arguello, D.L. Riusseau, S.P.S. Porto. *Phys. Rev.* **181**, 1351 (1969).
- [19] R.L. Farrow, R.K. Chang, S. Mroczkowski, F.H. Pollak. *Appl. Phys. Lett.* **31**, 11, 1 (1977).
- [20] G.D. Mahan, R. Gupta, Q. Xiong, C.K. Adu, P.C. Eclund. *Phys. Rev. B* **68**, 073 402 (2003).
- [21] N. Begum, M. Piccin, F. Jabeen, G. Bais, S. Rubini, F. Martelli, A.S. Bhatti. *J. Appl. Phys.* **104**, 104 311 (2008).
- [22] *Properties of aluminium gallium arsenide* / Ed S. Adachi. Institution of Engineering and Technology, INSPEC (1993). 341 p.
- [23] A.B. Pevtsov, V.Yu. Dabydov, N.A. Feoktistov, V.G. Karpov. *Phys. Rev. B* **523**, 955 (1995).