

# Оптические фононы в цилиндрических нитях пористого GaP

© А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова\*

ФГУП ГНЦ РФ "Гиредмет",  
109017 Москва, Россия

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2000 г.)

Исследованы спектры отражения в дальней инфракрасной области волновых чисел ( $10\text{--}700\text{ см}^{-1}$ ) образцов пористого фосфида галлия. Кроме продольной и поперечной оптических фононных мод, соответствующих объемному материалу, обнаружены дополнительные колебательные моды. Их количество и спектральное положение удовлетворительно описываются в рамках модели дисперсионной диэлектрической среды в предположении, что пористый фосфид галлия состоит из кристаллитов, форма которых близка к цилиндрической. Сделан вывод, что подобные моды колебаний представляют собой ограниченные объемом квантовой нити оптические фононы. Получены оценки значений среднего диаметра нанокристаллитов, составляющих слой пористого GaP, по экспериментальным оптическим спектрам отражения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-02-17104).

Интерес исследователей к вопросу о влиянии квантово-размерных эффектов на оптические свойства нанокристаллитов, формирующих слой пористого полупроводника, давно вышел за рамки кремниевых структур [1]. Это обусловлено как чисто научной [2], так и практической потребностью в подобных материалах [3]. Свойства монокристаллического фосфида галлия к настоящему времени детально изучены. Он, как и кремний, является непрямозонным полупроводником. Процесс получения пористого GaP с помощью метода электрохимического травления вполне аналогичен случаю пористого кремния. Поэтому информация об изменении свойств фосфида галлия при его переходе от объемного полупроводника к низкоразмерной фазе интересна как сама по себе, так и для возможности сравнения свойств пористых GaP и Si.

В настоящее время проблеме получения пористого GaP и исследованию его свойств посвящено несколько работ. В них сообщалось об изменении люминесцентных свойств образцов, полученных с использованием электролитов различного состава в реакции электрохимического травления [1,4–6]. Авторы работы [6] анализируют характерные особенности, появившиеся в спектрах комбинационного рассеяния света (КР) при переходе от монокристаллических образцов GaP к его пористой модификации, которые впервые налюболись в работе [1]. Относительно исследований колебательных свойств нанокристаллитов фосфида галлия методами инфракрасной спектроскопии (FTIR) можно сказать, что они отсутствуют. Тем не менее, как было замечено авторами работы [1], имеет место существенное изменение спектральных зависимостей оптических параметров при переходе от кристаллического GaP к его пористой низкоразмерной модификации. Следует уточнить, что под термином "низкоразмерный" следует понимать слой полупроводника, состоящий из нанокристаллитов с таким характерным средним диаметром (в предположении,

что форма последних близка к сферической, цилиндрической, сфероидной и др.), когда начинают существенно сказываться эффекты размерного квантования. В качестве критического диаметра можно выбрать радиус экситона в рассматриваемом полупроводнике.

Теоретические расчеты зависимости фононных колебаний в квантовых точках GaP от их размера проведены в работе [7], в квантовых нитях GaP, окруженных пространством, заполненным GaAs, в [8]. В последнем случае, как сообщалось в [8], теоретические расчеты были подтверждены экспериментально. Тем не менее вплоть до настоящего времени не было проведено расчетов положения ИК-активных фононных мод в пористом GaP в сравнении с экспериментальными результатами.

## 1. Ограниченные фононные моды в квантовых нитях GaP

В рамках модели диэлектрической среды можно получить дисперсионные соотношения для оптических и акустических фононных мод неограниченной нити определенного диаметра, состоящей из полупроводникового материала со структурой, например, цинковой обманки. Пусть нить окружена пространством, характеризующимся иной диэлектрической проницаемостью, которое в свою очередь может быть заполнено другим полупроводником. В рамках макроскопического подхода исследования колебаний кристаллической решетки, в том числе нормальных колебаний или оптических фононов, имеют дело с механическими смещениями ионов  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ . В области больших длин волн  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$  означает относительные смещения двух атомов, составляющих элементарную ячейку. Центр тяжести ячейки имеет координату  $\mathbf{x}$ , которая монотонно меняется в пределах кристалла. Взаимное смещение атомов разного сорта приводит к изменению поляризуемости решетки

с вектором поляризации  $\mathbf{P}(\mathbf{x}, t)$ , выражение для которой можно записать следующим образом:

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}, t) = N(\mathbf{x}) e^*(\mathbf{x}) \mathbf{u}(\mathbf{x}, t). \quad (1)$$

Здесь  $e^*(\mathbf{x})$  есть эффективный заряд,  $N(\mathbf{x})$  — количество ячеек, занимающих в решетке позицию  $\mathbf{x}$ . Предположим, что  $e^*(\mathbf{x}) = e_j^*$ ,  $N(\mathbf{x}) = N_j$ , где  $j = 1, 2$  в зависимости от того, какой сорт атомов рассматривается. Поляризацию материала можно выразить через напряженность электрического поля  $E(\mathbf{x}, t)$ . Величины  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ ,  $\mathbf{P}(\mathbf{x}, t)$ ,  $E(\mathbf{x}, t)$  связаны между собой системой уравнений Максвелла. Для Фурье-образов этих функций справедливы соотношения Ньютона [9]

$$\begin{aligned} \omega_T^2(\mathbf{x}) - c_T^2(\mathbf{x}) \nabla \times \nabla + c_L^2(\mathbf{x}) \nabla \nabla - \omega^2 \mathbf{u}(\mathbf{x}) \\ - [e^*(\mathbf{x})/m^*(\mathbf{x})] E(\mathbf{x}) = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\omega_T(\mathbf{x})$  — частота поперечного оптического фонона,  $m^*$  — приведенная масса атомов, составляющих элементарную ячейку, а  $c_T(\mathbf{x})$ ,  $c_L(\mathbf{x})$  — соответственно поперечная и продольная скорости распространения решеточных колебаний, которые в свою очередь пропорциональны упругим константам, входящим в дисперсионные соотношения для волновых векторов оптических фононов. Уравнение (2) справедливо во всем пространстве за исключением границы рассматриваемой нити, так как при переходе через нее могут иметь место разрывы первой производной функций, описывающих внутреннее поле. Это не означает тем не менее, что в этой точке пространства не действуют упругие силы, подчиняющиеся уравнению (2). Они трансформируются в короткодействующие механические силы [9]. В рамках микроскопического подхода обсуждаемые разрывы в поведении функции  $\partial \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)/\partial \mathbf{x}$  означают, что имеют место локальные изменения в колебательных свойствах поверхностных атомов. В противоположность этому макроскопический подход не учитывает короткодействующих упругих сил при описании поведения  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ , не позволяя таким образом принять в рассмотрение локальные изменения колебательных свойств поверхностных атомов.

Подробный теоретический расчет для квантовых нитей кругового сечения в рамках модели диэлектрической среды был проведен в работе [7]. Использовалось обобщенное уравнение Хуанга–Борна с выполнением условия эрмитовости динамического оператора. Были получены дисперсионные соотношения для поперечных и продольных ЛО-оптических фононов, которые имеют следующий вид:

$$\omega_{T(s/p)Km}^2 = \omega_T^2 - c_T^2(q^2 + K_{T(s/p)m}^2), \quad (3)$$

$$\omega_{LKm}^2 = \omega_L^2 - c_L^2(q^2 + K_{LKm}^2). \quad (4)$$

Здесь  $K_{Lm}$  — радиальное волновое число, которое квантуется как

$$K_{Lm} = (z_{Km}/R), \quad K = 1, 2, \dots, 8, \quad (5)$$

$z_{Km}$  —  $K$ -й нуль функции Бесселя  $J_m(z)$ ,  $R$  — радиус квантовой нити.

При получении уравнений (3) и (4) предполагалось, что среда вне пределов нити есть вакуум. Как видно из (3), в случае поперечных мод имеют место две ветви колебаний ( $s$  и  $p$  соответственно). Их принято обозначать как  $T_s$  и  $T_p$ . В силу аксиальной симметрии задачи (цилиндрическая система координат) невозможно найти какое-либо преобразование, с помощью которого можно перевести  $T_s$  в  $T_p$ . Для  $q \simeq 0$  ( $q$  — квазиимпульс) мода  $T_s$  перпендикулярна поверхности нити, в то время как  $T_p$  параллельна ее оси. По третьему направлению, перпендикулярному интерфейсу нити, распространяются ограниченные продольные колебания. В рамках микроскопического подхода необходимо выполнить условие, заключающееся в том, что нормальные составляющие поперечных колебаний на границе нити должны быть непрерывны [7]. Это приводит к следующим уравнениям:

$$J_m(K_{Tsm}R) = 0, \quad (6)$$

$$J'_m(K_{Tpm}R) = 0. \quad (7)$$

Здесь  $J(z)$  — функция Бесселя, а условия квантования для  $K_{Tsm}$  такие же, как и в случае ЛО-колебаний (5)

$$K_{Tsm} = K_{Lm} = (z_{Km}/R), \quad (8)$$

$$K_{Tpm} = (z'_{Km}/R). \quad (9)$$

Как видно из (8) и (9), в левых частях получаются различные значения, т.е. в квантовой нити снимается вырождение с двух поперечных колебаний, которое имеет место в объемных изотропных полупроводниковых средах. В общем случае, принимая во внимание, что трансцендентные уравнения (6) и (7) имеют бесчисленное множество вещественных корней, формально существует бесчисленное множество собственных значений вида (8) и (9), которым соответствуют собственные функции поставленной краевой задачи. Таким образом, снимается вырождение с колебательных мод, описываемых различными значениями  $m$ . Подобное вырождение имеет место в изотропных средах в силу полной сферической симметрии такой среды. При рассмотрении квантовой нити необходимо осуществить переход от сферической к аксиальной симметрии, что и предопределяет отсутствие вырождения.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Образцы пористого GaP получены методом электрохимического травления монокристаллического фосфида галлия (100), легированного теллуром,  $n$ -типа проводимости ( $n = 3-5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Состав электролита был идентичен тому, который обычно используется в процессе получения слоев пористого Si, а именно 49% раствор плавиковой кислоты HF с этанолом в соотношении 1:1. Плотность протекающего через раствор электролита тока составляла 10–20 мА/см<sup>2</sup>, время травления —

от 5 до 15 мкм. Слои пористого GaP имели толщину 1–10 мкм. Данные, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии, позволили сделать вывод о том, что иногда в объеме пористого GaP присутствует соединение Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В этом случае в спектрах комбинационного рассеяния света появлялся слабый дополнительный пик на частоте 201 см<sup>-1</sup>. Подобные образцы в рамках настоящей работы не рассматривались. Слои пористого GaP проявляли интенсивную люминесценцию в зелено-голубой области спектра при комнатной температуре, а форма пиков в КР-спектрах была подобна той, которая наблюдалась в [1,6].

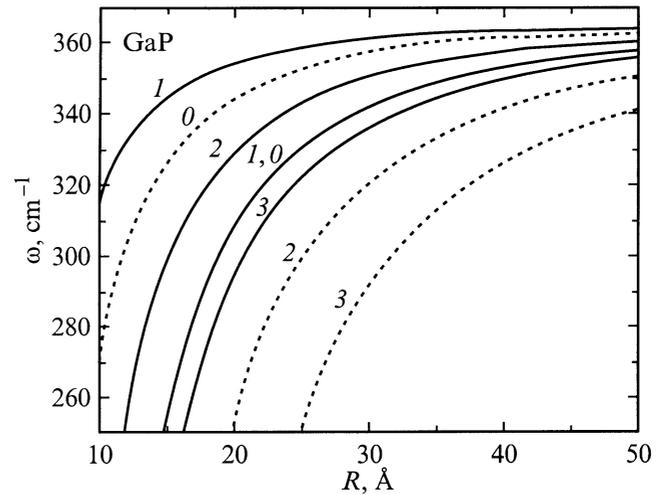
Сопоставление результатов теоретических расчетов с экспериментальными FTIR-данными, проведенное так же и в работе [10], позволило сделать вывод о том, что слои пористого фосфида галлия, полученные с помощью описанного выше способа, представляли собой массивы кристаллитов GaP. В противном случае структура подобных материалов должна была бы иметь вид кристаллического остова, пронизанного сетью протяженных пор различного диаметра, отстоящих достаточно далеко друг от друга.

Спектры отражения  $R(\omega)$  при комнатной температуре были получены на Фурье-спектрометре IFS-113v (Bruker, Germany) в диапазоне волновых чисел 10–700 см<sup>-1</sup> со спектральным разрешением не хуже 0.1 см<sup>-1</sup>. Низкотемпературные спектральные зависимости (при температуре жидкого азота)  $R(\omega)$  не проявили существенных отличий по сравнению с высокотемпературными оптическими спектрами, поэтому в рамках данной статьи не имело смысла приводить эти экспериментальные данные.

Обработка полученных зависимостей  $R(\omega)$  проводилась с использованием комбинированного подхода, включающего в себя соотношения Крамерса–Кронига и дисперсионные соотношения [11]. Успешный пример применения подобного подхода в случае, когда экспериментальный спектр состоит из большого количества мод колебаний различной природы, продемонстрирован авторами работы [12] для кристаллов Cd<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub>As<sub>2</sub>, имеющих низкосимметричную кристаллическую решетку.

На рис. 1 представлены результаты расчета положения ограниченных ТО-фононных мод в квантовой нити GaP в зависимости от радиуса последней (согласно (3)). Из рисунка видно, что в области однофононного резонанса при определенном значении среднего диаметра нити должны иметь место дополнительные моды колебаний, обусловленные пространственным ограничением объемных фононных мод центра зоны Бриллюэна.

На рис. 2, а показаны экспериментальные спектры отражения монокристаллического GaP (штриховая кривая) и двух образцов пористого фосфида галлия. Можно видеть, что полоса однофононного резонанса в слое пористого материала претерпела значительные изменения по сравнению со случаем объемного GaP. В первую очередь, это касается области волновых чисел  $\omega = 370–400$  см<sup>-1</sup>, располагающейся между частотами LO- и TO-фононов фосфида галлия. Четко прослеживается определенная структура спектра  $R(\omega)$ , состоящая



**Рис. 1.** Зависимость значений частот поперечных оптических фононов в кристаллитах GaP от их среднего радиуса  $R(\text{Å})$ . Для различных значений  $m$  ( $K = 1$ ). Сплошные линии соответствуют случаю  $\text{TO}_S$ , штриховые —  $\text{TO}_P$ -фононов.

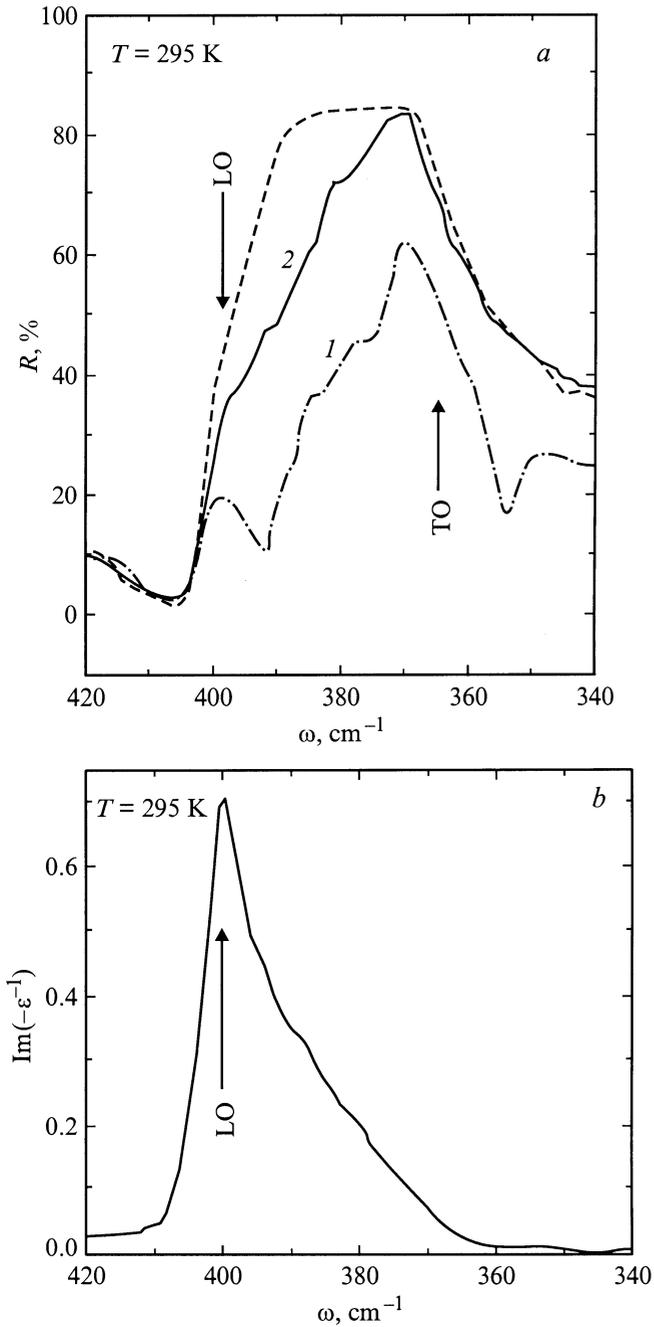
из дополнительных максимумов. На рис. 2, б приведена зависимость функции  $\text{Im}(-\epsilon^{-1})$  от волнового числа фотона для образца № 2 пористого GaP, спектр  $R(\omega)$  которого показан на предыдущем рисунке. Хорошо видно, что достаточно узкий пик, расположенный на частоте  $\omega = 400.5$  см<sup>-1</sup>, имеет характерную асимметричную форму со стороны меньших энергий, что обусловлено присутствием упомянутых выше дополнительных пиков. Положение последних достаточно просто определяется с помощью процедуры ее разложения на несколько гауссианов. Следует обратить внимание на тот факт, что частота LO-фонона в этом образце пористого GaP оказалась смещенной на  $\sim 2$  см<sup>-1</sup> в область меньших энергий, что и предсказывается теорией размерного квантования [2].

Использование полученного в [7] уравнения

$$\omega_S^2 = \omega_T^2 + \omega_p^2 \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_\infty + \eta_m(R)},$$

$$\eta_m(R) = -\frac{I'_m(R)K_m(R)}{I_m(R)K'_m(R)} \quad (10)$$

позволило вычислить частоту поверхностного фонона в кристаллитах GaP. Здесь  $I_m(R)$  — цилиндрическая функция. Значение  $\omega_S$  оказалась равным  $\omega_S = 396.0$  см<sup>-1</sup>, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, обсуждаемыми в рамках настоящего раздела ( $\omega_{S\text{exp}} = 396.7$  см<sup>-1</sup>), а также полученными с помощью метода комбинационного рассеяния света в образцах пористого фосфида галлия [4]. Позднее авторы работы [6] получили похожие результаты в нанокристаллитах (НК) GaP ( $\omega_S = 398.0, 394.3$  см<sup>-1</sup>), изготовленных по сходной технологии. Теоретически рассчитанное значение  $\omega_S$  в квантовых точках GaP оказалось равным  $\sim 380$  см<sup>-1</sup> [2]. Подобное различие в последнем случае можно объяснить тем, что в расчетах использовалась сферическая геометрия НК.



**Рис. 2.** Спектры отражения образцов 1 и 2 пористого (кривые 1 и 2 соответственно) и объемного (штриховая кривая) GaP (а), спектральная зависимость функции  $\text{Im}(-\epsilon^{-1})$  пористого GaP (образец 2) (б).

Далее, а табл. 1 и 2, приведены значения частот пространственно ограниченных решеточных колебательных мод, полученных из экспериментальных оптических спектров, а также рассчитанные согласно схеме, изложенной выше, для образцов пористого GaP, оптические спектры которых показаны на рис. 1. Из сопоставления результатов экспериментов с теоретически рассчитанными данными можно оценить значение среднего радиуса

нанокристаллитов, составляющих пористый слой. Если последний будет стремиться к бесконечности, это приведет к тому, что не будет более существовать различий между модами колебаний, приписываемых различным значениям квантового числа  $m$ . Иными словами, будет иметь место случай двумерного полупроводника. Тогда лишь мода поверхностных фононов должна проявляться в его спектре отражения, что подробно рассмотрено в работе [9].

Из приведенных данных можно судить о хорошем совпадении экспериментальных и расчетных данных, что, с одной стороны, подтверждает правильность использованного для проведения расчетов подхода, а с другой — дает возможность проводить оценку среднего радиуса кристаллитов, составляющих слой пористого GaP, по результатам FTIR-измерений. В дополнение к этому можно судить и об их преимущественной геометрии. Более того, поскольку речь идет о нанокристаллитах, имеющих диаметр, сравнимый с радиусом экситона (боровский радиус экситона в GaP составляет  $\sim 17 \text{ \AA}$ ), можно говорить о проявлении в их объеме эффектов размерного квантования. Выше упоминалось об отсутствии в исследованных образцах пористого GaP кристаллитов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , люминесцирующих в зеленой области спектра. Других факторов, которые требовалось бы учитывать в данном случае, нет. Следовательно, можно с достаточной уверенностью говорить о решающем влиянии означенных эффектов на появление сигнала видимой люминесценции в матрице пористого фосфида галлия.

**Таблица 1.** Экспериментальные (образец № 1) и теоретические значения частот оптических фононов ( $q \sim 0$ ) в квантовых нитях GaP, имеющих радиус  $R = 22 \text{ \AA}$

$m$	$K = 1$				$K = 2$			
	0	1	2	3	0	1	2	3
$\text{TO}_S$	348.2	319.5	276.7	208.8	259.3	160.8	—	—
$\text{TO}_P$	319.5	356.1	335.8	308.3	160.8	268.3	186.9	—
LO	386.2	360.5	323.2	267.4	308.4	231.8	78.6	—
$\text{TO}_{S,\text{exp}}$	347.6	322.2	275.9	205.3	255.0	162.2	—	—
$\text{TO}_{P,\text{exp}}$	321.9	356.5	337.5	304.7	159.9	266.1	181.8	—
$\text{LO}_{\text{exp}}$	385.2	362.9	322.2	265.4	312.2	232.3	—	—

Примечание. Значения частот даны в обратных сантиметрах.

**Таблица 2.** Экспериментальные (образец № 2) и теоретические значения частот оптических фононов в квантовых нитях GaP с радиусом  $34 \text{ \AA}$

$m$	$K = 1$				$K = 2$			
	0	1	2	3	0	1	2	3
$\text{TO}_S$	358.7	347.3	331.6	310.0	325.6	297.8	262.3	212.7
$\text{TO}_P$	347.3	361.9	353.7	343.0	297.8	328.6	304.1	273.6
LO	395.6	385.4	371.2	352.2	365.9	341.4	310.9	270.4
$\text{TO}_{S,\text{exp}}$	358.1	347.8	331.9	312.0	324.3	292.7	265.5	212.8
$\text{TO}_{P,\text{exp}}$	347.6	356.3	356.0	337.5	292.7	328.9	304.7	275.9
$\text{LO}_{\text{exp}}$	395.4	384.9	373.9	353.2	365.9	338.4	313.2	275.1

Авторы благодарны проф. Р. Ендерлайну за плодотворные дискуссии и критические замечания.

## Список литературы

- [1] А.И. Белогорохов, В.А. Караванский, А.Н. Образцов, В.Ю. Тимошенко. Письма в ЖЭТФ **60**, 262 (1994).
- [2] H. Fu, V. Ozolinš, A. Zunger. Phys. Rev. **B59**, 2881 (1999).
- [3] В.В. Мамутин, В.П. Улин, В.В. Третьяков, С.В. Иванов, С.Г. Конников, П.С. Копьев. Письма в ЖТФ **25**, 3 (1999).
- [4] A. Anedda, A. Serpi, V.A. Karavanskii, I.M. Tiginyanu, V.M. Ichizli. Appl. Phys. Lett. **67**, 3316 (1995).
- [5] A. Meijerink, A.A. Bol, J.J. Kelly. Appl. Phys. Lett. **69**, 2801 (1996).
- [6] I.M. Tiginyanu, G. Irmer, J. Monecke, H.L. Hartnagel. Phys. Rev. **B55**, 6739 (1997).
- [7] R. Enderlein. Phys. Rev. **B47**, 2162 (1993).
- [8] В.Н. Bairamov, A. Aydinli, B. Tanatar, S. Gurevich. Mat. 1 Intern. Conf. on Materials for Microelectronics. Barcelona, Spain (1994).
- [9] R. Enderlein. Phys. Rev. **B43**, 14 513 (1991).
- [10] A.I. Belogorokhov, Yu.A. Pusep, L.I. Belogorokhova. J. Phys.: Condens. Matter **12**, 3897 (2000).
- [11] Е.А. Виноградов, И.И. Хаммадов. Спектроскопия объемных и поверхностных фононов кристаллов. "Фан", Ташкент (1989). 168 с.
- [12] A.I. Belogorokhov, I.S. Zakharov, A.V. Kochura, A.F. Knjazev. Appl. Phys. Lett. **77**, 55 (2000).