

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВТОРОГО ПОРЯДКА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО GaAs. ДИАПАЗОН ЧАСТОТ 120–600 см⁻¹

Б. А. Колесов

Представлены поляризованные спектры комбинационного рассеяния света второго порядка нелегированных, ориентированных образцов монокристаллического арсенида галлия. Для возбуждения спектров КР использован твердотельный лазер на кристалле алюмо-иттриевого граната с длиной волны генерации 1064 нм. Регистрировались стоксовы линии КР в ближней ИК области. На основании температурных и поляризационных зависимостей интенсивностей, а также сравнения с теоретической плотностью фононных состояний в зоне Бриллюэна, проводится интерпретация спектра 2-го порядка с учетом главным образом рассеяния в высокосимметричных критических точках Γ , X , L , W .

Спектры комбинационного рассеяния (СКР) второго порядка кристаллов со структурой цинковой обманки исследованы довольно подробно для материалов, прозрачных в видимой области спектра (например, ZnS [1], GaP [2]). Для узкозонных полупроводников типа GaAs получение таких спектров крайне затруднительно благодаря необходимости регистрации слабых световых потоков в ближней инфракрасной области, где чувствительность фотоприемников (фотоумножителей) намного хуже, чем в видимой области спектра. По-видимому, по этой причине в литературе до сих пор был приведен СКР второго порядка для GaAs лишь в очень малом интервале частот (150–250 см⁻¹) [3]. Был также получен СКР второго порядка в условиях резонансного рассеяния [4]. Однако в последней работе отсутствие данных о поведении интенсивностей полос рассеяния при низких температурах, необходимых для отличия суммарных полос от разностных, привело, на наш взгляд, к ошибочной интерпретации спектра. В настоящей работе представлены результаты измерений стоксовой части СКР второго порядка монокристаллического арсенида галлия.

Экспериментальная часть

Для возбуждения СКР применялся твердотельный лазер на кристалле АИГ: Nd³⁺ с длиной волны генерации $\lambda_0 = 1064$ нм и мощностью ≈ 2 Вт. Угол между падающим и рассеянным светом составлял 90°. Угол сбора — около 0,3 стер. вне кристалла. Диспергирующим элементом служил двойной решеточный монохроматор ДФС-24. Приемником излучения — фотоумножитель ФЭУ-83 с кислородо-серебрянно-цезиевым фотокатодом, охлажденным до -80°C . Схема регистрации — счет фотонов. Для создания идентичности условий эксперимента образец, как в случае низкотемпературных (≈ 100 К), так и высокотемпературных (≈ 300 К) измерений, помещался в вакуумированный объем оптического криостата на хладопроводе. Образцы в форме параллелепипеда с размерами $2 \times 2 \times 4$ мм представляли собой довольно чистый монокристаллический n -GaAs, с концентрацией носителей $n = 3 \cdot 10^{15}$ см⁻³ и подвижностью $\mu = 5900$ см²·В⁻¹·с⁻¹ при комнатной температуре. Ориентация образцов осуществлялась с помощью

метода световых фигур. Рабочими гранями служили плоскости (110), получаемые сколом после ориентирования.

Вследствие технических особенностей устройства лазера — отсутствия в резонаторе окон под углом Брюстера и несимметричного нагрева активного элемента в процессе работы — выходящее излучение было поляризовано лишь частично, поэтому на пути падающего луча устанавливалась поляризационная призма Глана. Однако при этом перпендикулярная и параллельная (относительно плоскости рассеяния) компоненты возбуждающего света имели разную мощность. Кроме того, деполяризующее устройство между входной щелью монохроматора и анализатором (пленочным поляроидом) отсутствовало. Поэтому в представленные ниже спектры введены поправки, учитывающие различие в мощностях двух взаимноперпендикулярных поляризованных компонент лазерного излучения, зависимость пропускания монохроматором различных поляризаций рассеянного света и спектральную зависимость чувствительности фотоумножителя. Все эти поправки предварительно измерены.

Результаты

На рис. 1 представлены поляризованные спектры комбинационного рассеяния второго порядка, полученные при комнатной температуре. Направление возбуждающего света совпадало с кристаллографическим направлением [110], а рассеянного — с другим [110].

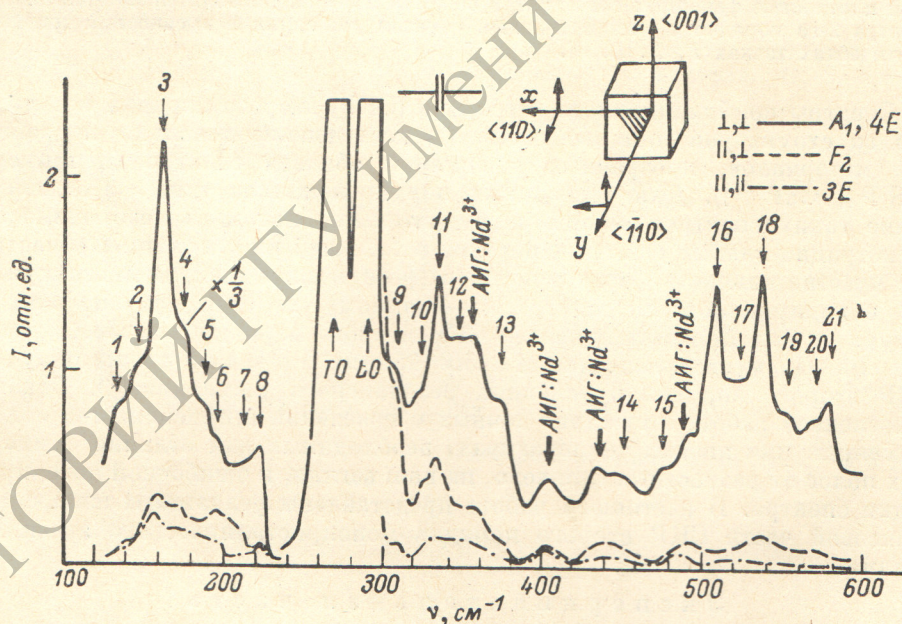


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света (стоксово крыло) GaAs при $T = 300$ К. Различные кривые соответствуют выделению спектров разной поляризации.

Имея в виду выбранную геометрию рассеяния и ориентацию граней образца, матрицу интенсивностей рассеяния можно записать следующим образом [5, 6]:

$$\begin{pmatrix} I_{A_1} + I_E + I_{F_2} & 3I_E & I_{F_2} \\ 3I_E & I_{A_1} + I_E + I_{F_2} & I_{F_2} \\ I_{F_2} & I_{F_2} & I_{A_1} + 4I_E \end{pmatrix}.$$

Следовательно, измерения при $(\perp, \perp)$, $(\parallel, \perp)$ и $(\parallel, \parallel)$ конфигурациях векторов поляризаций позволяют разделить вклады колебаний различ-

ных типов симметрии. Так, при геометрии ($\perp$, $\perp$) выделяются A_1 и $4E$, ($\parallel$, $\perp$) — F_2 , ($\parallel$, $\parallel$) — $3E$ типы колебаний.

На рис. 1 сплошной кривой представлен спектр при ($\perp$, $\perp$) геометрии, штриховой — ($\parallel$, $\perp$), штрих-пунктирной — ($\parallel$, $\parallel$). Спектр, соответствующий ($\perp$, $\parallel$) конфигурации, идентичен ($\parallel$, $\perp$)-спектру и на рис. 1 не приводится. Все три различных спектра имеют общее начало отсчета. Линии, обозначенные как «АИГ: Nd^{+3} », обязаны люминесцентным переходам активного элемента лазера.

Чтобы избежать наложения спектров, на рис. 1 показаны не все линии первого порядка [рассеяние на $LO(\Gamma)$ и $TO(\Gamma)$], так как даже в запрещенной ($\perp$, $\perp$) геометрии их интенсивность в несколько раз выше, чем интенсивность линий второго порядка.

Как видно из рис. 1, все полосы второго порядка можно условно разбить



Рис. 2. Температурная зависимость интенсивностей линий КР второго порядка в интервале частот $120\div 250\text{ см}^{-1}$.

1 — спектр при температуре $\approx 300\text{ К}$, 2 — $\approx 100\text{ К}$.

на три группы: высокоэнергетические полосы в области частот $460\text{—}600\text{ см}^{-1}$, являющиеся, вероятно, обертонами; область комбинационных суммарных полос $300\text{—}460\text{ см}^{-1}$; и группу линий $150\text{—}250\text{ см}^{-1}$, которые авторы [4] также отнесли к комбинационным суммарным тонам. Для того чтобы проверить последнее утверждение, мы провели низкотемпературные измерения. На рис. 2 кривой 1 представлен спектр, полученный при комнатной температуре, кривой 2 — при криостате, заполненном жидким азотом. Температура образца во время эксперимента не измерялась, но из-за сильного поглощения в ближней ИК области, свойственного даже сравнительно чистым образцам GaAs [7], необходимо предположить, что она несколько выше температуры хладопровода. Из рис. 2 можно заключить, что группа линий на частотах $120\text{—}250\text{ см}^{-1}$ должна классифицироваться как комбинационные разностные тона, так как их интенсивности понижаются с изменением температуры от ≈ 300 до $\approx 100\text{ К}$ примерно в $5\div 8$ раз.

Обсуждение

Пространственная группа GaAs — T_d^2 . Для кристаллов этой группы в [6] найдено, что наиболее вероятными точками для двухфонового рассеяния являются высокосимметричные критические точки X , L , W , находящиеся на границе зоны Бриллюэна, а также точка Γ , принадлежащая центру зоны Бриллюэна. В [6] также указаны неприводимые представления, соответствующие различным фоновым ветвям в критических точках и правила отбора для двухфоновых процессов. В работе [1] найдены поляризационные характеристики для СКР второго порядка в этих точках, а в [8] — для всех остальных точек, прямых, плоскостей зоны Бриллюэна, рассматриваемых для кристаллов тетраэдрической структуры.

Кроме того, в работе [9] представлены результаты экспериментов по нейтронному рассеянию на колебаниях решетки GaAs и указаны значения фоновых частот в точках X , L , и K .

Для критической точки K , не рассматриваемой в [1, 6], можно, пользуясь результатами [8, 10], составить следующую таблицу (табл. 1).

Наконец, в [10] приведены рассчитанные гистограммы плотности однофононных, а также комбинационных разностных и суммарных состояний для GaAs. (Поскольку в данном случае регистрировались поля-

Таблица 1

Поляризационные характеристики и типы колебаний для двухфононных процессов в точке K (все активны в КР)

Обертоны или комбинации	Поляризационные характеристики	Типы колебаний
$[K_1]_2$	$A_1 \quad E \quad F_2$	$21A, 211A, 21O, 211O$
$[K_2]_2$	$A_1 \quad E \quad F_2$	$2TO, 2TA$
$K_1 \times K_1$	$A_1 \quad E \quad 2F_2$	$1A+1A, 1O+1O, 1A+1O, 1A+11O, 11A+1O, 11A+11O$
$K_2 \times K_2$	$A_1 \quad E \quad 2F_2$	$TA+TO$
$K_1 \times K_2$	$E \quad F_2$	$1A+TA, 1A+TO, 1A+TA, 11A+TO, 1O+TA, 1O+TO, 11O+1A, 11O+TO$

Примечание. Обозначения I, II относятся к колебаниям, векторы поляризации которых параллельны зеркальной плоскости (011) [°].

ризованные спектры, для обсуждения необходимо привлекать расчеты плотности состояний по отдельным типам колебаний, а не полной плотности, как в [10]. Однако такие данные для GaAs в литературе отсутствуют). Из сравнения экспериментального и ожидаемого спектров КР второго порядка можно сделать следующие выводы.

Корреляция между ними наблюдается, но весьма условная. Так, например, рассчитанная плотность двухфононных состояний в рассматриваемом диапазоне частот делится, как и экспериментальный спектр, на три группы полос. Но при этом частоты наиболее выразительных линий в интервалах 120—250 и 460—600 см^{-1} в том и другом спектре имеют разные численные значения (120 и 514 см^{-1} для рассчитанного, 160, 507 и 535 см^{-1} для экспериментального). Некоторое детальное сходство наблюдается лишь в области суммарных комбинационных полос (300—460 см^{-1}).

Несмотря на то что теоретический спектр в интервале частот 120—250 см^{-1} состоит как из разностных, так и суммарных комбинационных полос, большее сходство с экспериментом по отношению к их размещению на шкале частот обнаруживают разностные состояния, что соответствует результатам низкотемпературных измерений.

Имея в виду все вышесказанное, мы провели классификацию СКР 2-го порядка (табл. 2), принимая во внимание главным образом три критерия.

Соответствие энергетического расположения какой-либо полосы сумме или разности известных частот фононов в упомянутых критических точках.

Сравнение с теоретической плотностью фононных состояний. Поляризационные зависимости спектральной полосы.

В табл. 2 символы $W_1 \div W_5$ означают предполагаемые частоты фононов в точке W , причем индексы проставлены в порядке возрастания частоты. Из простого сравнения с видом дисперсионных кривых можно предположить, что W_1 ($\approx 64 \text{ см}^{-1}$), W_2 ($\approx 94 \text{ см}^{-1}$) и W_3 ($\approx 197 \text{ см}^{-1}$) относятся к акустическим фононам $A_i(W)$ ($i=1, 2, 3$), а W_4 ($\approx 278 \text{ см}^{-1}$) и W_5 ($\approx 285 \text{ см}^{-1}$) — к оптическим $O_j(W)$ ($j=1, 2, 3$).

Чтобы пояснить, как эти последние величины получены, приведем следующий пример. В рассчитанном спектре плотности однофононных состояний имеется максимум на частоте 276 см^{-1} . В то же время ни одно из известных значений частот в критических точках Γ, X, L, K не соответствует данному максимуму. Вид экспериментальных дисперсионных кривых также не позволяет сделать вывод о принадлежности рассматриваемого максимума плотности состояний любой из них внутри зоны Бриллюэна. Следовательно, можно предположить, что частота 276 см^{-1} характерна для фононов в критической точке W . В наблюдаемом спектре

Таблица 2

Интерпретация спектров комбинационного рассеяния второго порядка GaAs

номер полосы	частота ± 2 см^{-1}	Эксперимент			Расчет	
		колебания		интерпретация	частота [$^\circ$]	правила отбора [Γ^2]
1	133	A_1		$(F_2?)$	$W_3 - W_1$	
2	145	$(A_1?)$	E	F_2	$LA - TA (L)$	147 ± 4 E F_2
3	160	A_1	E	F_2	$LO - TA (X)$	162 ± 6 F_2
4	174	$(A_1?)$	E	F_2	$LO - TA (L)$	176 ± 3 E F_2
5	187	$(A_1?)$	E	F_2	$IO - TA (K)$	184 ± 6 E F_2
6	195	$(A_1?)$	E	F_2	$TO - TA (L)$	199 ± 5 A_1 E $2F_2$
7	212	A_1		F_2	$W_4 - W_1$	
8	222	A_1	E	F_2	$W_5 - W_1$	
9	307		E	F_2	$LO + TA (L)$	300 ± 3 E F_2
10	323	A_1		F_2	$TO + TA (L)$	323 ± 5 A_1 E $2F_2$
11	332	A_1	E	F_2	$TO + TA (X)$	331 ± 3 A_1 $2E$ F_2
12	346	A_1	E	F_2	$W_1 + W_4$	
13	372	A_1		F_2	$W_3 + W_4$	
14	450	A_1		F_2	$LO + LA (L)$	447 ± 6 A_1 F_2
15	475	A_1		$\left\{ \begin{array}{l} 2LO (L) \\ W_3 + W_4 \end{array} \right.$	476 ± 5	A_1 F_2
16	507	A_1		F_2	$2TO (X)$	504 ± 5 A_1 $2E$ F_2
17	522	A_1	$(E?)$	$(F_2?)$	$2TO (L)$	522 ± 8 A_1 E $2F_2$
18	535	A_1		F_2	$2TO (I)$	536 A_1 E F_2
19	552	A_1		$(F_2?)$	$2W_4$	A_1 E
20	569	A_1		$(F_2?)$	$2W_5$	A_1 E
21	578	A_1		$(F_2?)$	$2LO (I)$	584 A_1 E F_2

регистрируется полоса при 552 см^{-1} (рис. 1), [что равно удвоенному значению этой частоты. Сделанное предположение подтверждается тем обстоятельством, что величину 552 см^{-1} нельзя получить и соответствующими парными комбинациями известных частот фононов в критических точках Γ , X , L , K .

В заключение автор искренне благодарит М. Г. Мильвидского за предоставление монокристалла арсенида галлия и Е. В. Виноградова, Н. Н. Мельника за полезные обсуждения.

Литература

- [1] W. G. Nilson. Phys. Rev., 182, 838, 1969.
- [2] J. P. Russel. J. de Phys., 26, 620, 1965.
- [3] A. Mooradian. Proc. Intern. Conf. Light Scattering Spectra Solids. Springer Verlag Publishers, 1969.
- [4] R. Trommer, E. Anastassakis, M. Cardona. Light scattering in Solids, 396. Third Intern. Conf., Campinas, Brazil, 1975.
- [5] А. Пуле, Ж.-П. Матье. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. «Мир», М., 1973.
- [6] Дж. Вирман. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел. «Мир», М., 1978.
- [7] Арсенид галлия. Получение и свойства. Под ред. Ф. П. Кесаманлы, Д. Н. Наследова. «Наука», М., 1973.
- [8] В. Г. Плотниченко, В. С. Горелик. Препринт ФИАН № 109, М., 1977.
- [9] J. L. T. Waugh, G. Dolling. Phys. Rev., 132, 2410, 1963.
- [10] К. Кунс. Ann. Phys., 8, 319, 1973—74.

Поступило в Редакцию 25 августа 1979 г.