

## Квантово-размерный эффект в колебательном спектре квантовых точек $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в стекловидной фторфосфатной матрице

© С.В. Карпов, Г.К. Музафарова, М.А. Ястребова

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,  
198904 Петродворец, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: karpov@snoopy.niif.spb.su

(Поступила в Редакцию 14 июля 2000 г.

В окончательной редакции 31 октября 2000 г.)

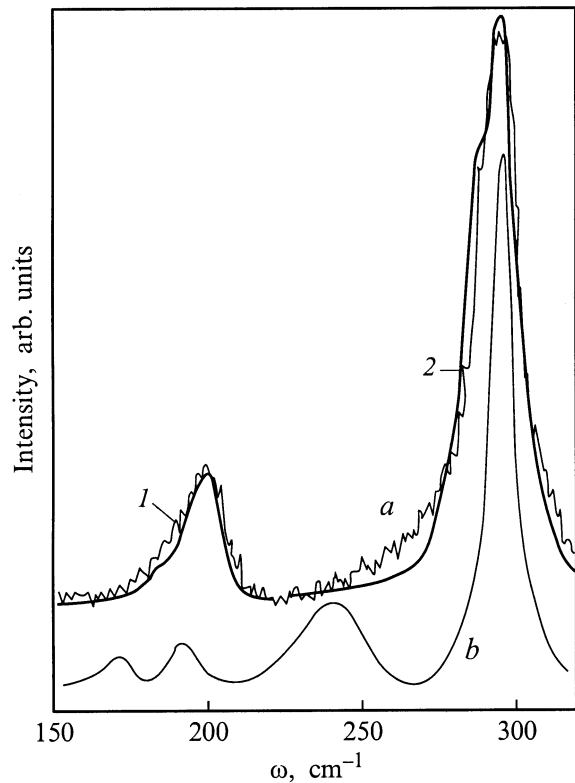
Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы колебательные спектры смешанных нанокристаллов сульфоселенида кадмия во фторфосфатной стеклообразной матрице. В области колебаний кристаллической решетки экспериментально обнаружена асимметрия линий фундаментальных мод нанокристаллов, что интерпретируется как квантово-размерный эффект. В рамках модели локализованных фононов рассчитан вклад зонных состояний в спектр комбинационного рассеяния и произведена оценка размеров нанокристаллических областей. Получено удовлетворительное соответствие с данными по низкочастотному рамановскому рассеянию света в этих объектах.

Размеры нанокристаллических областей (квантовых точек) в стекловидных матрицах помимо прямого электронно-микроскопического анализа и малоуглового рентгеновского рассеяния часто определяются по величине квантово-размерного эффекта в экситонной области спектра. Величина голубого сдвига края собственного поглощения нанокристалла и наблюдение дискретных конфинментных состояний вблизи края позволяют оценивать размеры квантовых точек от 100 до 30 Å [1,2]. Альтернативным способом определения размера нанокристаллов является наблюдение низкочастотного дополнительного пика в рамановском спектре рассеяния (комбинационное рассеяние — КР) на частоте, определяемой размером  $D$  нанобъекта [3]. Это спектральная особенность на частоте  $\omega_{\min} \approx V/Dc$ ,  $V$  — скорость звука в кристалле, а  $c$  — скорость света, фактически указывает на то, что спектр объекта конечного размера лежит в области от минимальной частоты  $\omega_{\min}$  до дебаевской частоты  $\omega_{\max} = V/ac$ , где  $a$  — постоянная решетки. Точное значение частоты дополнительного пика в нанокристаллах зависит от отношения скоростей продольных и поперечных акустических колебаний, от типа частотного спектра матрицы и вида интерфейса наночастицы [4]. Однако при уменьшении размера кристалла происходит не только подъем границы низкочастотных колебаний образца. Изменяется также спектр и в области фундаментальных колебаний кристалла. Описание колебательных возбуждений (фононов) в таких случаях обычно основывается на априорном задании определенного вида пространственного затухания волновой функции фонона в ограниченном кристалле [5]. Небольшой объем кристаллической структуры приводит к ярко выраженному квантованию колебательных состояний в зоне Бриллюэна, а малость нанобразований является фактором, приводящим к нарушению правил отбора по квазиимпульсу. Поэтому в принципе для широкозонного решеточного колебания экспериментально возможно наблюдение отдельных колебательных мод.

В связи с этим нами исследованы спектры КР нанокристаллов сульфоселенида кадмия  $\text{CdS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$  во фторфосфатной матрице, где концентрация кристаллической фазы может быть доведена до 1.5 вес.%, в области оптических частот моды CdS (вблизи  $300 \text{ cm}^{-1}$ ) и моды CdSe (вблизи  $200 \text{ cm}^{-1}$ ) и проведен анализ контуров рассматриваемых линий. Рамановские спектры исследуемых образцов были получены при комнатной температуре в  $180^\circ$  геометрии рассеяния при возбуждении линий 4880 Å лазера на ионизированном аргоне. Экспериментальные детали установки были описаны ранее [6]. На рис. 1 показана низкочастотная часть спектра рассеяния образца фторфосфатного стекла с нанокристаллическими образованиями смешанного кристалла  $\text{CdS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ . Обращает на себя внимание, что контур линий моды CdS и CdSe в смешанном кристалле имеет существенную асимметрию.

Как известно, эффект фононного конфинмента может проявляться как в смещении, так и асимметричном уширении фундаментальной моды в зависимости от размера и вида нанобразования [7,8]. Это связано с тем, что в идеальном объемном кристалле в комбинационном рассеянии могут участвовать только фононы с волновым вектором  $\mathbf{k} = 0$  (центр зоны Бриллюэна), а в нанокристалле, где фононы пространственно ограничены малым объемом периодической структуры, существует неопределенность в значении волнового вектора  $\mathbf{k}$ , и в спектре КР могут проявляться фононы со всех точек зоны Бриллюэна. Конкретизация модели пространственной локализации фонона [8] позволяет определить те моды, которые ответственны за конфинментное состояние фонона в нанобъекте, и вычислить их мощность.

Для описания частотного сдвига и формы наблюдаемых линий, вызванных рассеянием из нанобластей, размер которых составляет  $N$  постоянных решетки  $a$ , использована модель пространственной гауссовой локализации фонона в сфере диаметра  $D = 2R = aN$ ,



**Рис. 1.** Спектр КР фторфосфатного стекла, допированного смешанным полупроводником сульфоселенида кадмия (a), и спектр КР объемного кристалла CdS<sub>0.75</sub>Se<sub>0.25</sub> в поляризации  $x(zz)x$  при возбуждении линией 488.0 мкм аргонового лазера (b). Сплошные кривые 1 и 2 — рассчитанные контуры для фундаментальных частот селенида и сульфида кадмия при следующих значениях параметров (частоты  $\omega_0$ , ширины зоны  $\Delta$ , затухания  $\Gamma_0$ ) в  $\text{cm}^{-1}$ : 1 — 209, 45, 5.2; 2 — 297, 48, 5.1.

задаваемая аподизирующей функцией  $\exp(-\alpha \cdot r^2/R^2)$ , так что амплитуда механических смещений на границе микрокристалла падает в  $e^\alpha$  раз по сравнению с амплитудой колебаний в центре. Значение коэффициента  $\alpha$ , полученное при анализе контуров рамановских линий для ряда нанокристаллических полупроводников, равно приблизительно  $4\pi^2$  [8], хотя введение такого множителя фактически эквивалентно изменению размера нанокристалла. Рассматриваемая модель описывает конфайнментное состояние набором гармоник с различными волновыми векторами  $\mathbf{k}$  с мощностью, распределенной по закону Гаусса  $\exp(-k^2R^2/4\alpha)$ . Выбор гауссовой локализации возбуждения в нанокристалле объясняется не только математической простотой описания. Имеется физическая причина предполагать реализацию такой формы локализации, поскольку она в какой-то мере отражает распределение наночастиц по размерам. Тем не менее необходимо иметь в виду, что значение размера микрокристалла  $D$ , введенное таким образом, лишь приближенно соответствует размерам, получаемым из рентгеноструктурных данных.

Таким образом, в приближении сферической зоны Бриллюэна контур наблюдаемой линии фундаментального колебания описывается суперпозицией отдельных линий (в простейшем случае лоренцианов) на дискретных частотах оптической ветви  $\omega = \omega(k)$  с весовыми множителями, которые задаются типом локализации фонона в области размером  $D$ .

$$I(\omega) = \frac{1}{A} \int_0^1 \frac{4\pi k^2 e^{-k^2 R^2 / 4\alpha}}{(\omega - \omega(k))^2 + \Gamma_0^2} dk,$$

$$A = \int_0^1 4\pi k^2 e^{-k^2 R^2 / 4\alpha} dk.$$

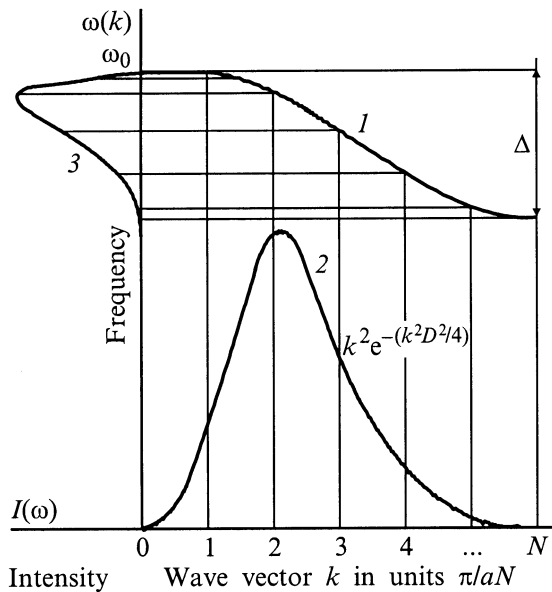
Здесь интегрирование производится по квазинепрерывному волновому вектору  $k$  в обратном пространстве до границы зоны Бриллюэна, нормированной на единицу. Зона Бриллюэна предполагается сферической, а фононная дисперсионная зависимость  $\omega(k)$  — изотропной. Такое предположение справедливо, поскольку в рассеяние света вносят вклад только колебания с волновыми векторами вблизи центра зоны, т.е. центрированы относительно  $\Gamma$ -точки. Тем не менее в случае кристалла малых размеров необходимо учитывать, что волновой вектор в этом выражении принимает ряд дискретных значений  $k = (\pi/aN) \cdot p$ , где  $a$  — постоянная решетки, а  $p$  — целые числа  $p = 1, 2, \dots, N$ , так что для малых значений  $N$  интеграл заменяется суммой, и в колебательном спектре можно ожидать  $N$  линий на дискретных частотах, определяемых дисперсией соответствующей оптической ветви.

$$I(\omega) = \frac{1}{A} \sum_{p=1}^N \frac{4\pi p^2 \cdot e^{-\left(\frac{\pi p}{4}\right)^2 \frac{1}{\alpha}}}{(\omega - \omega(k))^2 + \Gamma_0^2},$$

$$A = \sum_{p=1}^N 4\pi p^2 \cdot e^{-\left(\frac{\pi p}{4}\right)^2 \frac{1}{\alpha}}.$$

Изложенное поясняет рис. 2, на котором на графике дисперсионной зависимости приведено распределение амплитуд гармоник Фурье и для конкретной ветви  $\omega = \omega(k)$  показано образование дискретной структуры широкозонного колебания.

Принимая во внимание дисперсионную зависимость оптической ветви кристалла сульфоселенида кадмия [9], аппроксимированной зависимостью  $\omega(k) = \omega_0 - \Delta/2 \times (1 - \cos ka)$ , мы учитывали вклад ширины зоны колебания  $\Delta$  и величины затухания  $\Gamma_0$  отдельного осциллятора в спектр КР вблизи линий фундаментальных колебаний для различных размеров нанокристалла  $D = aN$  и провели сравнение с экспериментом. Это позволило оценить размеры нанокристаллов сульфоселенида кадмия во фторфосфатной стекловидной матрице для определенного времени отжига, а также выяснить степень  $\alpha$  ослабления амплитуды механических колебаний на границе



**Рис. 2.** Схема, поясняющая образование асимметричного контура фундаментального колебания нанокристаллического объекта при определенном типе локализации фонона. 1 — дисперсионная зависимость широкозонного колебания, аппроксимированная функцией  $\omega(k) = \omega_0 - \Delta/2 \cdot (1 - \cos ka)$ , 2 — гауссово распределение Фурье-гармоник функции локализации фонона в ограниченном кристалле, 3 — асимметричный контур наблюдаемого спектра, состоящий из конечного числа дискретных линий.

нанокристалла по сравнению с амплитудой в центре. На рис. 1 представлены результаты расчета контуров линий фундаментальных колебаний моды CdS и CdSe в такой модели. Расчет был проведен для различных значений ширины зоны колебаний  $\Delta$ , величины затухания  $\Gamma_0$  и параметра  $\alpha$ . Ширина зоны колебаний как кристалла селенида, так и сульфида кадмия оказалась равна приблизительно  $40 \text{ cm}^{-1}$ , а величина затухания —  $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ . Лучшие результаты оптимизации наблюдаемого асимметричного контура линии и рассчитанного были получены для величины затухания  $\alpha$  фоновой амплитуды на границе, равной приблизительно  $\pi^2/4$ . Этот результат существенно отличается от значения  $\alpha = 4\pi^2$ , полученного в [8], хотя в этом случае размеры квантовых точек оказались в диаметре равными 8–9 постоянных решетки, т.е. около  $30 \text{ \AA}$ , что удовлетворительно совпадает со значениями, полученными из низкочастотных спектров КР [6]. Обращает на себя внимание, что при таком значении  $\alpha$  максимальной мощностью независимо от числа периодов решетки нанокристалла всегда обладает гармоника с номером  $p$ , близким к единице ( $p = 2$ ), т.е. с волновым вектором, соответствующим моде с длиной волны, приблизительно равной размеру нанокристалла ( $k = 2 \cdot \pi/aN$ ,  $\lambda = aN$ ). Возможно, указанное отличие коэффициента  $\alpha$  от значений, полученных в [8],

связано с существенно несферическими нанообразованиями смешанного полупроводника во фторфосфатной стекловидной матрице [10].

## Список литературы

- [1] A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Shanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yaseva, A.V. Rodina, A.L. Efros. *J. Opt. Soc. Am.* **B10**, 100 (1993).
- [2] D.J. Norris, M.J. Bavendi. *J. Chem. Phys.* **103**, 5260 (1995).
- [3] E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2052 (1986).
- [4] B. Champagnon, B. Andrianasolo, A. Ramos, M. Gandias, M. Allais, J.-P. Benot. *J. Appl. Phys.* **73**, 6, 2775 (1993).
- [5] В.С. Горелик, А.В. Иго, С.Н. Минков. *ЖЭТФ* **109**, 6, 2141 (1996).
- [6] Е.П. Денисов, С.В. Карпов, Е.В. Колобкова, Б.В. Новиков, А.И. Сусликов, Д.Л. Федоров, М.А. Ястребова. *ФТТ* **41**, 7, 1306 (1999).
- [7] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
- [8] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
- [9] R. Purlys, J. Jakimavicius. *Sol. Phys. Collet (USA)* **25**, 3, 40 (1985).
- [5] E.V. Kolobkova, A.A. Lipovskii, N.V. Nikonov, A.A. Sitnikova. *Phys. Stat. Sol. (a)* **147**, K65 (1995).