

Оптические колебательные моды в квантовых точках (Cd, Pb, Zn)S в матрице Ленгмюра–Блоджетт

© А.Г. Милёхин, Л.Л. Свешникова, С.М. Репинский, А.К. Гутаковский, М. Фридрих*, Д.Р.Т. Цан*

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

* Институт физики, Технический университет,
Д-09107 Хемниц, Германия

(Поступила в Редакцию 26 июня 2001 г.)

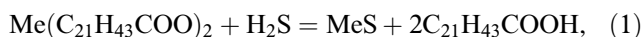
Структуры с квантовыми точками CdS, PbS, ZnS, полученные с использованием метода Ленгмюра–Блоджетт, исследованы с помощью ИК спектроскопии, рамановского рассеяния света и УФ спектроскопии. Размер квантовых точек, полученный из анализа УФ и экспериментов по электронной микроскопии высокого разрешения, составляет 2–6 нм. В спектрах ИК отражения и рамановского рассеяния света структур обнаружены продольные оптические (ЛО) фононы, локализованные в квантовых точках, и поверхностные оптические колебательные моды. Учет эффекта локализации оптических фононов в квантовых точках позволил адекватно описать частоты поверхностных оптических мод.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32796).

В последнее десятилетие полупроводниковые низкоразмерные структуры, такие как квантовые ямы, квантовые проволоки и квантовые точки (КТ), вызывают растущий интерес в связи с их необычными, по сравнению с объемными материалами, оптическими и электронными свойствами [1,2]. В то время как оптические свойства объемных кристаллов и тонких пленок хорошо изучены и объяснены, исследование оптических свойств низкоразмерных структур требует значительных теоретических и экспериментальных усилий. Ряд методик, таких как самоорганизация КТ в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии [3], получение КТ в растворах [4], в стеклах [5], методами коллоидной химии [6] и т.д., используется для формирования КТ.

В настоящей работе представлены результаты исследования колебательного спектра КТ CdS, ZnS и PbS, сформированных в матрице Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ).

Стандартная технология ЛБ позволяет получать совершенные пленки бегенатов Cd, Zn и Pb. При взаимодействии пленок бегенатов этих металлов с газобразным сероводородом образуются микрокристаллы, или КТ, сульфидов Cd, Zn и Pb [7,8]. Пленки бегенатов кадмия, цинка и свинца были нанесены на подложки Si, покрытые слоем Al. Слой Al служил зеркалом для измерения спектров отражения. Толщина используемых в экспериментах пленок ЛБ составляла 400 монослоев (1.2 μm). Свежеприготовленные пленки ЛБ были обработаны сероводородом при давлении 50–100 торг в течение 3 часов. В результате реакции



где Me = Cd, Zn, Pb, КТ CdS, ZnS, PbS были сформированы в матрице бегеновой кислоты.

ИК спектры отражения структур были записаны с помощью ИК Фурье-спектрометров Bruker-IFS66 и IFS113v при скользющем угле падения ($\theta \approx 75^\circ$) в

p-поляризованном свете. В качестве опорного спектра служил ИК спектр алаюминиевого зеркала, нанесенного на подложку Si. Разрешение составляло 2 cm^{-1} по всему спектральному диапазону. Число сканов равнялось 500.

Эксперименты по рамановскому рассеянию были выполнены на спектрометре Dilor XY800 в геометрии обратного рассеяния с использованием линии возбуждения Ar⁺ и Kr⁺ лазеров в диапазоне длин волн 514.5–457.9 nm (2.41–2.71 eV) с мощностью 40 mW. Разрешение составляло 2.9 cm^{-1} во всем спектральном диапазоне.

УФ спектры поглощения были записаны с использованием УФ спектрометра Specord M-40 в диапазоне длин волн 250–800 nm со спектральным разрешением 10 cm^{-1} .

Эксперименты по высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) были выполнены на электронном микроскопе JEM-400EX (JEOL) с ускоряющим напряжением 400 keV. Разрешающая способность по точкам составляла 0.165 nm. Подробно детали эксперимента представлены в работе [9].

Для оценки размеров КТ выполнены измерения спектров поглощения структур в УФ области спектра. В УФ спектрах поглощения структур с КТ CdS, ZnS и PbS, представленных на рис. 1, наблюдаются обозначенные стрелками особенности вблизи 390, 270 и 255 nm соответственно, обусловленные $1se-1sh$ межзонными переходами в КТ. Вертикальные линии указывают на энергию запрещенной зоны в объемных материалах CdS и ZnS. Ширина запрещенной зоны PbS составляет 0.4 eV и не обозначена на рисунке.

В рамках простой модели, основанной на приближении эффективной массы [10], можно оценить средний размер сферических КТ в зависимости от энергии

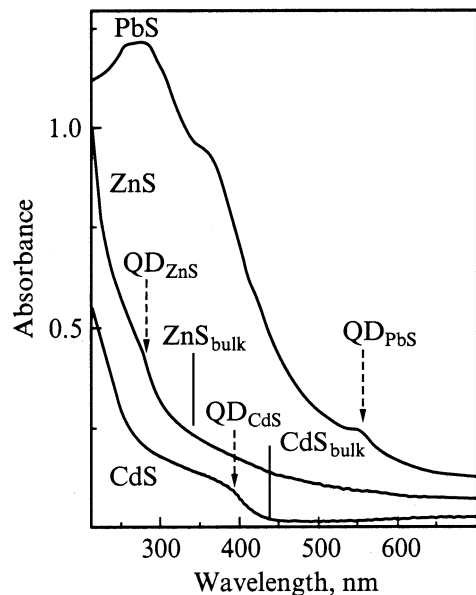


Рис. 1. Экспериментальные УФ спектры поглощения структур с КТ CdS, ZnS и PbS. Вертикальные линии указывают на величину запрещенной зоны в материалах, составляющих КТ. Ширина запрещенной зоны в PbS составляет 0.4 eV и не указана на рисунке. Вертикальными штриховыми стрелками обозначена энергия $1se-1sh$ переходов в КТ.

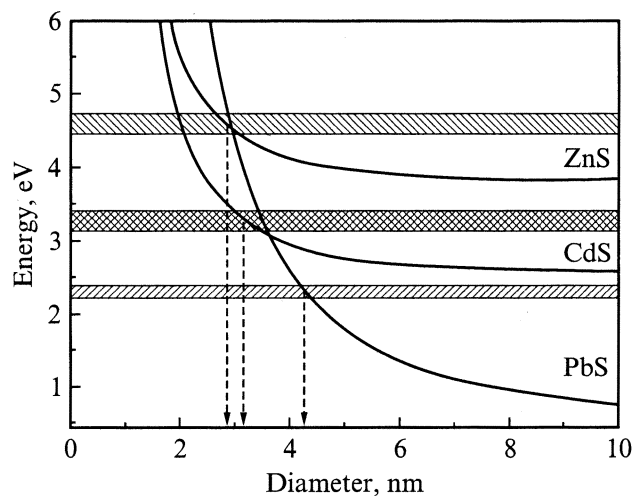


Рис. 2. Рассчитанная энергия $1se-1sh$ переходов в КТ ZnS, CdS и PbS в зависимости от диаметра КТ. Заштрихованные области указывают на энергию $1se-1sh$ переходов, определенную по спектрам УФ поглощения.

$1se-1sh$ переходов

$$E_{1se-1sh} = E_g + \frac{2\eta^2\pi^2}{D^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{3.56e^2}{\epsilon D}, \quad (2)$$

где D — диаметр КТ, E_g — ширина запрещенной зоны, ϵ — диэлектрическая постоянная, m_e и m_h — электронная и дырочная эффективная массы в объеме материала, составляющего КТ. Рассчитанные зависимо-

сти представлены на рис. 2. Заштрихованные области указывают энергию $1se-1sh$ переходов, определенную в пределах ошибки эксперимента по спектрах УФ поглощения. Средний размер КТ ZnS, CdS и PbS, определенный из сравнения экспериментальных и рассчитанных данных, составляет 2.8 ± 0.2 , 3.2 ± 0.1 и 4.2 ± 0.2 nm соответственно.

Для сравнения КТ были исследованы с помощью электронной микроскопии высокого разрешения на просвет. На рис. 3 представлены ВРЭМ изображения исследуемых образцов; темная область соответствует КТ PbS (рис. 3, a) и CdS (рис. 3, b) соответственно, светлая — матрице бегеновой кислоты. Из рисунка видно, что форма КТ близка к сферической, а средний размер КТ CdS и PbS составляет (3 ± 1) и (4 ± 2) nm соответственно. Таким образом, наблюдается хорошее согласие данных, полученных из анализа УФ спектров поглощения и электронной микроскопии.

Из анализа межплоскостных расстояний следует, что КТ PbS имеют кубическую модификацию, а КТ CdS — гексагональную структуру типа вюрцита. Наблюдать ди-

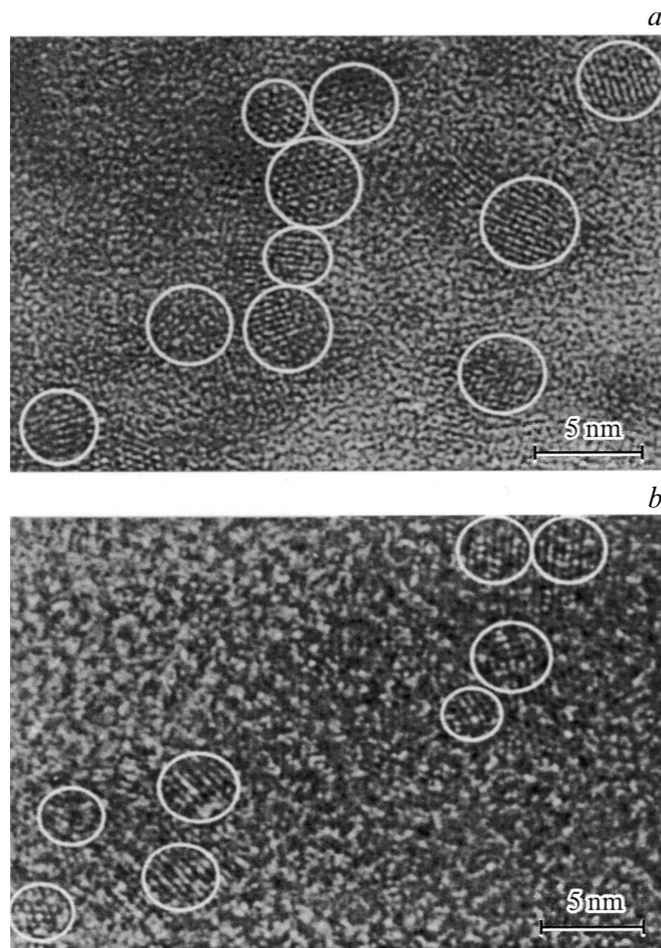


Рис. 3. Изображение исследуемых образцов, полученное с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии. Темная область соответствует КТ CdS (a) и PbS (b) соответственно, светлая — матрице бегеновой кислоты.

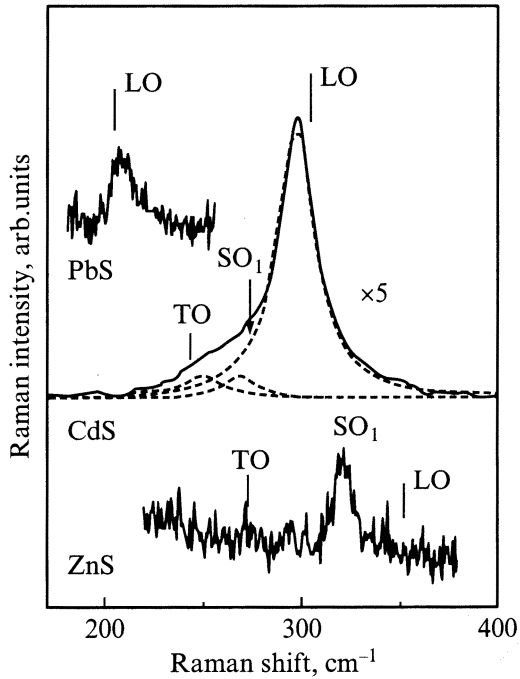


Рис. 4. Экспериментальные спектры рамановского рассеяния света исследуемых структур с КТ в области частот колебаний кристаллической решетки материалов ZnS, CdS и PbS, составляющих КТ. Вертикальные линии указывают положение частот LO и TO фононов в объемных материалах.

фракционную картину от КТ ZnS не удалось. Причиной этого может являться малая (менее 0.1%) объемная доля кристаллических частиц, а малый размер частиц приводит к значительному уширению дифракционных максимумов от КТ и затрудняет их визуализацию на фоне дифракционной картины аморфной матрицы пленки ЛБ.

Колебательный спектр полученных структур был изучен с помощью рамановской и ИК спектроскопии. Вследствие различных правил отбора для КРС и ИК спектроскопии эти методы исследования колебательного спектра являются взаимодополняющими.

На рис. 4 представлены рамановские спектры структур с КТ в области частот колебаний кристаллической решетки материалов, составляющих КТ. Вертикальными линиями показаны частоты TO и LO фононов в объемных кристаллах. Как видно из рисунка, наблюдается отличие положений экспериментальных линий рамановского рассеяния от частот оптических фононов материалов, составляющих КТ. Два эффекта могут быть ответственны за подобное поведение — эффект локализации оптических фононов и рамановское рассеяние поверхностными оптическими фононами в КТ. Наблюдаемые частоты линий рамановского рассеяния в структурах с КТ PbS и CdS отличаются от частот LO фононов в объемных материалах и составляют 207 и 297 cm^{-1} соответственно, что превышает частоту LO фонона в PbS (205 cm^{-1}) [11] и меньше частоты LO

фонона CdS (303 cm^{-1}) [12]. Отличие экспериментально полученных частот фононов в структурах с КТ от их значений в объемных материалах объясняется эффектом локализации оптических фононов в КТ. В предположении сферических КТ малого размера волновой вектор локализованных оптических фононов определяется выражением $q = \pi m/d$, где m — квантовый номер локализованной моды, а d — диаметр КТ. Дисперсия $\omega(q)$ LO фононов в CdS отрицательна, поэтому частота первой локализованной моды (LO₁) оказывается меньше его объемного значения. Уменьшение частоты LO₁ моды в сравнении с частотой LO фонона в монокристалле CdS наблюдается в эксперименте (рис. 4). Кроме интенсивной линии в рамановском спектре проявляется низкочастотное плечо, обусловленное рассеянием TO фононами и поверхностными оптическими (SO₁) фононами КТ CdS. Разложение рамановского спектра на три составляющие, описываемые распределением Лоренца, представлено на рисунке.

Для КТ сферической формы поверхностные моды должны удовлетворять следующему соотношению [13]:

$$\frac{\varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_m} = -1 - \frac{1}{l}, \quad (3)$$

где $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_m = 2.4$ и l — диэлектрическая функция материала КТ, диэлектрическая постоянная матрицы ЛБ и номер поверхностной моды соответственно. Расчет частоты SO₁ моды с учетом эффекта локализации оптических фононов в КТ CdS [14] дает значение 272 cm^{-1} , что хорошо согласуется с величиной, полученной путем разложения сигнала рамановского рассеяния (269 cm^{-1}).

Дисперсия LO фононов в кристалле PbS является немонотонной функцией, в интервале волновых векторов $q = 0-0.6\pi/a_0$ (a_0 — параметр решетки PbS) дисперсия положительна [15]. Такое поведение дисперсии приводит к наблюдаемому в эксперименте увеличению частоты LO₁ моды относительно частоты LO фонона в объемном PbS. Асимметричная форма линии рамановского рассеяния в спектрах структур с КТ PbS предположительно обусловлена вкладом в рамановское рассеяние старших локализованных мод ($m > 1$).

Единственная линия рамановского рассеяния при 320 cm^{-1} , присутствующая в спектре структур с КТ ZnS, удалена по частоте от положения TO и LO фононов и не может быть интерпретирована как локализованная мода. Эта линия, вероятно, обусловлена поверхностными колебательными модами. Это предположение подтверждается совпадением рассчитанной частоты SO₁ моды (316 cm^{-1}) с величиной, полученной из эксперимента. Как и в случае КТ CdS, завышенное значение рассчитанной частоты SO₁ моды может быть следствием эффекта локализации оптических фононов в КТ, который не был принят во внимание при расчетах из-за отсутствия данных о частотах TO и LO фононов в КТ ZnS. Отсутствие в рамановском спектре линий оптических фононов подтверждает выводы электронной микроско-

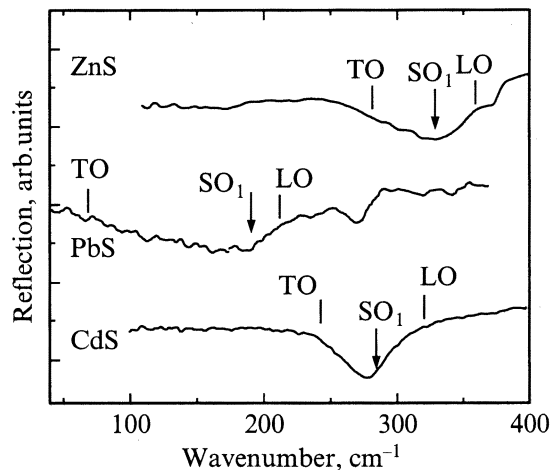


Рис. 5. Экспериментальные спектры ИК отражения исследуемых структур с КТ. Вертикальные линии и стрелки указывают положение частот LO и TO фононов в объемных материалах и SO₁ мод в КТ соответственно.

пии о малых размерах КТ ZnS. Для существенно малых КТ соотношение атомов на поверхности и в объеме велико, и число атомов на поверхности становится сравнимым или больше, чем в объеме КТ, поэтому вклад поверхностных слоев в рамановское рассеяние становится значительным. Более того, в ИК спектрах отражения всех исследованных структур объемные оптические фононы не наблюдались. На рис. 5 представлены ИК спектры отражения исследованных структур в диапазоне частот собственных колебаний кристаллической решетки материалов, составляющих КТ. Как видно из рисунка, в интервале между частотами TO и LO фононов наблюдаются особенности, обусловленные поверхностными оптическими модами. Рассчитанные частоты SO₁ мод обозначены на рисунке стрелками и хорошо соответствуют минимумам отражения, обнаруженным в ИК спектрах, и частотам SO₁ мод, определенным по рамановским спектрам. Минимум отражения в ИК спектре структур с КТ PbS вблизи 275 см⁻¹ находится выше по частоте, чем какие-либо колебания кристаллической решетки, и близок к сумме частот TO и LO фононов (67 + 205 см⁻¹) в кристалле PbS. Поэтому эта особенность предположительно обусловлена двухфононными процессами.

Таким образом, проведено систематическое изучение оптических свойств структур с квантовыми точками ZnS, CdS и PbS, сформированными методом ЛБ. В ИК спектрах и рамановских спектрах обнаружены линии, соответствующие оптическим фононам, локализованным в КТ, и поверхностным оптическим фононам. Поверхностные оптические фононы описаны в рамках модели электромагнитных поверхностных мод в сферических микрокристаллах. Эксперименты по микроскопии высокого разрешения показали близость формы КТ к сферической и, таким образом, адекватность используемой

модели. Данные электронной микроскопии, УФ спектроскопии в сочетании с расчетами позволили определить размеры КТ.

Список литературы

- [1] G. Bastard. Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures. Halsted Press, N. Y. (1988).
- [2] S.P. Beaumont, C.N. Sotomayor-Torres. Science and Engineering of One- and Zero-Dimensional Semiconductors. V. 214. Plenum Press, N. Y. (1990).
- [3] D. Leonard, M.K. Krishnamurthy, C.M. Reeves, S.P. Denbaars, P.M. Petroff. Appl. Phys. Lett. **63**, 3203 (1993).
- [4] J. Xu, H. Mao, Y. Du. J. Vac. Sci. Technol. **B15**, 1465 (1997).
- [5] G. Scamarcio, M. Lugara, D. Manno. Phys. Rev. **B45**, 13 792 (1992).
- [6] P.V. Kamat, D. Meisel. Semiconductors Nanoclusters. V. 103. Elsevier, N. Y. (1996).
- [7] С.М. Репинский, Л.Л. Свешникова, Ю.И. Хапов. ЖФХ **72**, 829 (1998).
- [8] С.М. Репинский, Л.Л. Свешникова, Ю.И. Хапов, В.Н. Кручинин, В.Г. Половинкин. ЖФХ **73**, 1199 (1999).
- [9] А.К. Гутаковский, Л.Д. Покровский, С.М. Репинский, Л.Л. Свешникова. ЖСХ **40**, 589 (1999).
- [10] L.E. Brus. J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984).
- [11] Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Springer, Berlin (1982).
- [12] O. Zelaya-Angel, F.de L. Castillo-Alvarado, J. Avendano-Lopez, A. Escamilla-Esquivel, G. Contreras-Puente, R. Lozada-Moralez, G. Torres-Delgado. Solid Stat. Commun. **104**, 161 (1997).
- [13] P.A. Knipp, T.L. Reinecke. Phys. Rev. **B46**, 10 310 (1992).
- [14] A. Milekhin, M. Friedrich, D.R.T. Zahn, L. Sveshnikova, S. Repinsky. Appl. Phys. **A69**, 97 (1999).
- [15] T.D. Krauss, F.W. Wise, D.B. Tanner. Phys. Rev. Lett. **76**, 1376 (1996).