

# Смешанные оптические моды колебаний в нанокристаллитах РbТе

© А.И. Белогорохов<sup>¶</sup>, Л.И. Белогорохова\*, Д.Р. Хохлов\*, С.В. Лемешко<sup>†</sup>

Государственный научный центр „Гиредмет“,  
109017 Москва, Россия

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Физический факультет),  
119899 Москва, Россия

<sup>†</sup> Государственный научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина (NT-MDT Co.),  
Зеленоград, Россия

(Получена 4 октября 2001 г. Принята к печати 17 октября 2001 г.)

Исследованы спектры отражения в дальней инфракрасной области спектра (область частот 20–700 см<sup>-1</sup>) и комбинационного рассеяния света в образцах пористого теллурида свинца. Форма полученных спектральных зависимостей значительно отличается от наблюдаемых в случае объемного монокристаллического РbТе. Кроме продольной оптической (*LO*) и поперечной оптической (*TO*) фононных мод, частоты которых близки к частотам в объемном материале, в спектрах обнаружены дополнительные колебательные моды. Их количество и спектральное положение удовлетворительно согласуются с результатами теоретических расчетов, выполненных для нахождения частот колебательных мод нанокристаллитов с учетом граничных условий на их поверхности. Использование данной модели позволяет рассчитать частоты колебаний смешанных фононных мод в квантовых точках при взаимном рассмотрении амплитуды смещений атомов и вызванного этим изменения электростатического потенциала. Экспериментально подтвержден вывод о смешанном (*LO–TO*) характере обнаруженных дополнительных мод колебаний. Использование методов атомно-силовой микроскопии позволило оценить значение среднего радиуса квантовых точек, формирующих нанорельеф слоя пористого РbТе.

## 1. Введение

Оптические и электронные свойства полупроводниковых нанокристаллитов, часто называемых „квантовые точки“, в последнее время интенсивно исследуются. Тем не менее значительно меньше информации получено о колебательных свойствах подобных объектов. Интерес исследователей к вопросу о влиянии эффектов размерного квантования на оптические свойства нанокристаллитов, формирующих слой пористого полупроводника, давно вышел за рамки кремниевых структур [1]. Это обусловлено как чисто научной стороной проблемы [2], так и практической потребностью в подобных материалах [3]. Используя пористые слои различных полупроводников в качестве промежуточных слоев, можно конструировать новые типы гетеропереходов. В последнее время предприняты успешные попытки в этом направлении [3]. Все чаще слои пористых полупроводников стали использоваться в качестве подложек для получения материалов с улучшенными структурными характеристиками [4]. Чтобы иметь возможность и дальше продвигаться в этом направлении, необходимо детально изучить колебательные свойства кристаллитов, составляющих пористую структуру, в частности, поведение оптических фононов при значительном уменьшении среднего радиуса этих кристаллитов (до 10 нм и менее). Это в свою очередь позволит получить дополнительные сведения при проведении исследований электрон-фононного взаимодействия в наноструктурах в

том случае, когда существенным оказывается влияние эффектов размерного квантования на свойства пористых полупроводниковых материалов.

Процесс образования пор в монокристаллическом материале в течение реакции электрохимического травления начинается в том месте поверхности, где локализован избыточный носитель заряда — дырка. Как правило, это происходит в области дефекта кристаллической решетки или примесного атома. Логично предположить, что кристаллический остов, сформированный в процессе данной реакции, должен иметь структуру с меньшим количеством нарушений упаковки.

Объем нанокристаллитов, средний радиус которых составляет десяток нанометров, формирует кристаллическая решетка исходного полупроводникового материала. При этом волновые функции электронов и дырок оказываются существенно локализованными. Часто размерное квантование фононных мод не принимается во внимание, колебательные свойства нанокристаллитов (НК) аппроксимируются с использованием значений частот объемных фононов. В ряде случаев были сделаны попытки рассчитать ограниченные объемом квантовой точки фононные колебания [5]. Если форма квантовой точки близка к сферической, то имеет место смещение частоты продольного фонона и появление поверхностных колебательных мод. Для корректного описания поведения фононной подсистемы в НК необходимо учесть граничные условия в задаче расчета поля механических смещений атомов решетки и электростатического потенциала, вызванного этими смещениями. Это, как показано в [6], приводит к появлению смешанных мод, сформированных продольными оптическими (*LO*) и по-

<sup>¶</sup> E-mail: belog@mig.phys.msu.ru  
Fax: (095)4387664

перечными оптическими ( $TO$ ) фононами. Появление в оптических спектрах подобных мод в нанокристаллитах PbS наблюдали авторы работы [7]. Пористый PbTe служит удобным уникальным наноструктурированным материалом, исследование оптических свойств которого может подтвердить правильность теоретических расчетов колебательных мод в полупроводниковых низкоразмерных кристаллах.

Методы комбинационного рассеяния света (RS) и инфракрасной спектроскопии (FTIR) наиболее чувствительны к изменению колебательных свойств кристаллов. Поэтому в данной работе для проведения сравнения теоретических и экспериментальных данных используются результаты, полученные с помощью названных методов.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Слои пористого теллурида свинца получали методом электрохимического травления [8] на пластинах исходного монокристаллического PbTe (111), как нелегированного, так и легированного галлием на уровне 0.4 ат%. Время травления выбиралось равным 10, 15 и 25 мин, плотность тока через образец составляла 15 мА/см<sup>2</sup>. Толщина пористого слоя получалась равной 1–3 мкм.

Спектры отражения  $R(\omega)$  при комнатной температуре регистрировались с помощью фурье-спектрометра IFS-113v (Bruker, Germany) в частотном диапазоне  $\omega = 10\text{--}700\text{ см}^{-1}$  со спектральным разрешением не хуже  $0.2\text{ см}^{-1}$ . Обработка полученных спектральных зависимостей  $R(\omega)$  проводилась с использованием комбинированного подхода, включающего в себя соотношения Крамерса–Кронига и дисперсионный анализ [9].

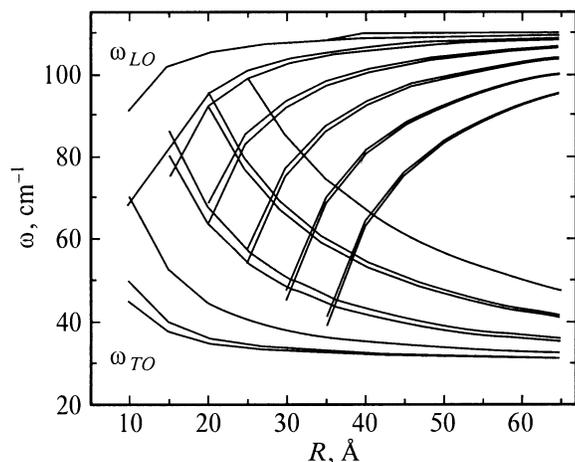
Исследование микроструктуры и морфологии поверхности нанокристаллитов проводилось с использованием электронного сканирующего микроскопа JEOL 840A с системой элементного анализа LINK и методами атомно-силовой микроскопии.

Спектры комбинационного рассеяния света были получены в геометрии обратного рассеяния при первичном воздействии с помощью  $\text{Ag}^+$ -лазера на длинах волн 488 и 514.5 нм. В состав установки входил двойной монохроматор Jobin-Yvon T64000 и охлаждаемый до 78 К GaAs-фотоумножитель. Для исследования микроструктуры образцов использовался металлографический микроскоп Olympus. В этом случае лазерный луч фокусировался на образце в пятно диаметром 0.7 мм. Во избежание необратимых тепловых воздействий на образец или его деградации варьировалась мощность накачки  $\text{Ag}^+$ -лазера от 3 до 100 мВт. Совмещенная с микроскопом CCD-камера позволяла на мониторе визуально наблюдать за состоянием поверхности объекта в процессе регистрации оптических RS-спектров.

## 3. Обсуждение результатов

Теллурид свинца относится к классу полупроводниковых материалов, у которых наблюдается существенная дисперсия оптических фононных мод [10]. При рассмотрении вопроса о степени влияния эффектов размерного квантования на изменение его колебательных свойств необходимо учитывать граничные условия в уравнениях, описывающих смещения атомов решетки и изменение ее локальной поляризуемости на границе кристаллитов. Решение подобной задачи выполнено в [6], где, помимо проведенного расчета значений частот оптических фононов в квантовых точках, введены в рассмотрение смешанные моды колебаний, состоящие из продольных и поперечных фононных мод объемного материала. Своим появлением они обязаны совместному решению уравнений, описывающих механические смещения атомов из положений равновесия и изменение электростатического потенциала кристаллической решетки. Последнее, согласно [6], приводит к тому, что эти моды являются оптически активными. Для CdS было показано, что при уменьшении радиуса кристаллитов до  $R_0 \lesssim 1.5\text{ нм}$  (здесь  $R_0$  — радиус квантовой точки) начинают превалировать смешанные моды, состоящие из частот оптических фононов объемного материала. При проведении расчетов авторы [6] сделали предположение, что электронные состояния полупроводника описываются двухзонной моделью, что, строго говоря, неприменимо к случаю материала CdS, валентная зона которого, как хорошо известно, вырождена. В работе [7] сообщается о результатах экспериментальных исследований оптических свойств квантовых точек PbS, имеющих размеры  $\sim 2\text{ нм}$ . Было показано, что для адекватного моделирования дисперсионных зависимостей фононных мод в пределах зоны Бриллюэна PbS к квадратичным членам в соотношениях, приведенных в работе [6], ( $\omega \propto q^2$ ) необходимо добавить линейные члены  $\omega \propto q$ . Тем не менее условие равенства нулю амплитуды фононных колебаний на границе ⟨квантовая точка⟩/⟨окружающая среда⟩ осталось без изменений. В случае, если кристаллиты имеют форму, близкую к сферической, такой подход вполне оправдан. В [6] показано, что фононные моды, рассчитанные в предположении, что их угловой момент равен нулю, является чисто радиальными, продольными и сходятся к значениям частот объемных  $LO$ -фононов центра зоны Бриллюэна при увеличении радиуса сферы. В том случае, если угловой момент равен единице, активны и  $TO$ -, и  $LO$ -моды колебаний с такой же асимптотикой их поведения при  $R_0 \rightarrow \infty$ .

В [6] в рамках макроскопической модели изотропной среды был проведен расчет частот полярных оптических фононов с учетом влияния механических смещений атомов из положений равновесия на изменение электростатического потенциала кристаллита. Согласно проведенным расчетам, значения частот смешанных  $LO$ – $TO$ -фононных мод ( $\omega_1$  и  $\omega_2$ ), располагающихся между продольным и поперечным оптическими фонона-



**Рис. 1.** Рассчитанные значения частот комбинированных фоновых колебаний. В верхней части рисунка —  $\omega_1(R_0)$ , расчет согласно (3), в нижней —  $\omega_2(R_0)$ , расчет согласно (4).

ми объемного (трехмерного) PbTe, можно найти, решив следующее секулярное уравнение:

$$\begin{aligned}
 & [2z \cos z + (z^2 - 2) \sin z] \\
 & \times \left\{ \left[ -\frac{\gamma}{x^2} \left( \frac{3}{x^2} - 1 \right) + \left( 1 + \frac{2}{\varepsilon_\infty} \right) \left( 1 - \frac{1}{x^2} \right) \right] \sin x \right. \\
 & \left. + \left[ -\frac{3\gamma}{x^3} + \frac{1}{x} \left( 1 + \frac{2}{\varepsilon_\infty} \right) \right] \cos x \right\} \\
 & = [\sin z - z \cos z] \left\{ \frac{1}{x} \left[ -1 - \frac{2}{\varepsilon_\infty} + \frac{3\gamma}{x^2 \varepsilon_\infty} \right] \cos x \right. \\
 & \left. + \frac{1}{x^2} \left[ \frac{\gamma}{\varepsilon_\infty} \left( 1 - \frac{3}{x^2} \right) + \left( 1 + \frac{1}{\varepsilon_\infty} \right) \right] \sin x \right\}, \quad (1)
 \end{aligned}$$

где

$$\gamma = \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\beta_T^2} R_0^2, \quad (2)$$

$$\omega_1^2 = \omega_{LO}^2 - \beta_L^2 \left( \frac{z}{R_0} \right)^2, \quad (3)$$

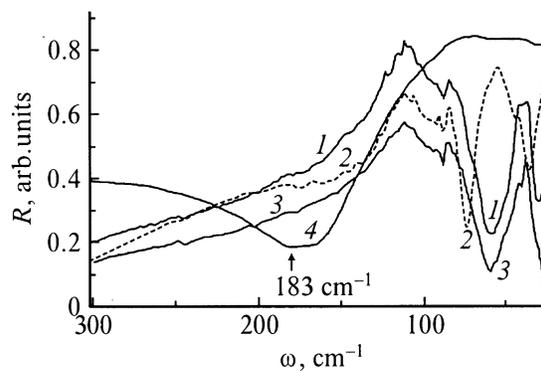
$$\omega_2^2 = \omega_{TO}^2 + \beta_T^2 \left( \frac{x}{R_0} \right)^2. \quad (4)$$

Здесь  $R_0$  — радиус квантовой точки;  $\varepsilon_\infty$ ,  $\omega_{TO}$ ,  $\omega_{LO}$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость и значения частот поперечного и продольного оптических фононов объемного кристалла PbTe соответственно.  $\beta_T$  и  $\beta_L$  являются параметрами, обуславливающими дисперсию  $TO$ - и  $LO$ -фононных мод в объемном PbTe;  $x$  и  $z$  — безразмерные переменные, зная которые для данного  $R_0$  можно найти частоты смешанных фоновых колебаний, располагающихся по энергии ниже  $LO$ - и выше  $TO$ -фононов теллурида свинца. Следует отметить, что уравнение (1) написано для случая квантовых точек PbTe, окруженных вакуумом.

Результаты расчета, проведенные в соответствии с уравнениями (1)–(4) для частот смешанных решеточных колебаний с угловым моментом, равным единице, в квантовых точках PbTe, приведены на рис. 1. Можно видеть, что при увеличении радиуса кристаллитов частоты смешанных мод стремятся к частотам соответствующих оптических фононов в объемном кристалле теллурида свинца.

## 4. Инфракрасная спектроскопия

Экспериментальные спектры отражения  $R(\omega)$  трех образцов пористого PbTe (*por*-PbTe), полученных при различных временах травления (10, 15 и 25 мин), представлены на рис. 2. Здесь же для сравнения показана спектральная зависимость  $R(\omega)$  объемного монокристаллического теллурида свинца, на поверхности которого были получены пористые слои. Из сравнения приведенных кривых можно видеть, что в спектре  $R(\omega)$  *por*-PbTe появляется целый ряд дополнительных особенностей, отсутствующих в спектре исходной подложки, в то же время практически единственный минимум отражения на зависимости  $R(\omega)$  кристаллического PbTe размывается. Данный минимум располагается на частоте, соответствующей смешанной плазмон-фононной моде ( $\omega_+ \approx 183 \text{ см}^{-1}$ ). Его форма и ширина определяются параметром затухания подобных колебаний [11]. В спектрах *por*-PbTe имеют место дополнительные глубокие минимумы, располагающиеся на частотах 50–70  $\text{см}^{-1}$ , которые отсутствуют в спектре отражения объемного PbTe. Этим минимумам соответствуют частоты колебаний, равные для образцов 1–3: 55.3, 61.1 и 53.6  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Их сдвиг друг относительно друга обусловлен различными значениями среднего радиуса нанокристаллитов. Частоты ограниченных продольных оптических фононов в указанных образцах *por*-PbTe, полученные из зависимостей  $R(\omega)$ , приведенных на рис. 2, равны соответственно 103.4, 101.9 и 102.7  $\text{см}^{-1}$ . В объемных кристаллах PbTe  $\omega_{TO} = 31 \text{ см}^{-1}$ ,



**Рис. 2.** Экспериментальные спектры отражения при комнатной температуре: (1–3) — образцы 1–3 *por*-PbTe соответственно; 4 — исходная пластина объемного монокристаллического PbTe (подложка).

$\omega_{LO} \approx 105 \text{ см}^{-1}$  [10]. Сдвиг колебаний продольного фонона в образцах *por*-PbTe в сторону меньших частот обусловлен влиянием эффектов размерного квантования при уменьшении среднего радиуса нанокристаллитов PbTe [2].

Минимум коэффициента отражения, расположенный на частоте  $\omega_+ \approx 183 \text{ см}^{-1}$  в спектре объемного теллурида свинца (подложка) (рис. 2), обусловленный смешанными плазмон-фононными колебаниями ( $\omega_{\pm}$ ), смещается в область больших длин волн в случае *por*-PbTe. Причина появления этого сдвига заключается в том, что в пористых пленках частота LO-фонона становится меньше. В выражение для  $\omega_{\pm}$  входят частоты  $\omega_{LO}$  и  $\omega_{TO}$  [12]:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2}(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2) \pm \frac{1}{2}[(\omega_{LO}^2 - \omega_p^2)^2 + 16C^2\omega_{LO}\omega_p]^{1/2}, \quad (5)$$

$$C = \frac{1}{2}[\omega_{LO}\omega_p(1 - \omega_{TO}^2/\omega_{LO}^2)]^{1/2}. \quad (6)$$

Здесь  $\omega_p$  — плазменная частота [10,12]. Из (5), (6) следует, что увеличение значения  $\omega_{LO}$  ведет к росту  $\omega_+$ ; в случае  $\omega_{TO}$  наблюдается обратная картина. В спектрах  $R(\omega)$ , приведенных на рис. 2, можно видеть сдвиг вправо длинноволнового края минимума  $\omega_+$  ( $\omega \approx 140-180 \text{ см}^{-1}$ ) на  $4-5 \text{ см}^{-1}$  в случае образца 2 (по сравнению с образцами 1 и 3), что объясняется имеющими место различиями в значениях среднего радиуса нанокристаллитов, составляющих пористый слой. Ширина минимума  $\omega_+$  больше в образцах 1 и 3 и меньше в образце 2, что обусловлено различным числом смешанных фононных мод, участвующих в формировании  $\omega_{\pm}$ . Необходимо отметить, что в пористых слоях формально должны существовать несколько мод типа  $\omega_+$ , что объясняется фактом участия в их образовании целого ряда смешанных LO–TO-колебаний. Здесь следует оговориться, что все сказанное справедливо в том случае, если при переходе от объемного полупроводника к его пористой модификации остается неизменным значение плазменной частоты  $\omega_p$ , что не вполне очевидно. При увеличении частоты комбинированных колебаний со стороны  $\omega_{TO}$  минимум  $\omega_-$ , также обусловленный смешанными плазмон-фононными колебаниями, должен сместиться в область меньших длин волн. В спектрах  $R(\omega)$  образцов пористого PbTe хорошо видно появление подобных глубоких длинноволновых минимумов в субмиллиметровой области ( $\omega \approx 30-36 \text{ см}^{-1}$ ), которые соответствуют модам колебаний  $\omega_-$ . Положение  $\omega_-$  в случае образца 2 сдвинуто влево на  $4.5 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с образцами 1 и 3, что согласуется с величиной спектрального сдвига  $\omega_+$ .

В оптических FTIR-спектрах могут частично проявляться моды фрелиховского типа с угловым моментом, равным нулю. Они не относятся к модам смешанного типа, состоят из ограниченных объемом кристаллита продольных колебаний. Подобные колебания в чистом виде

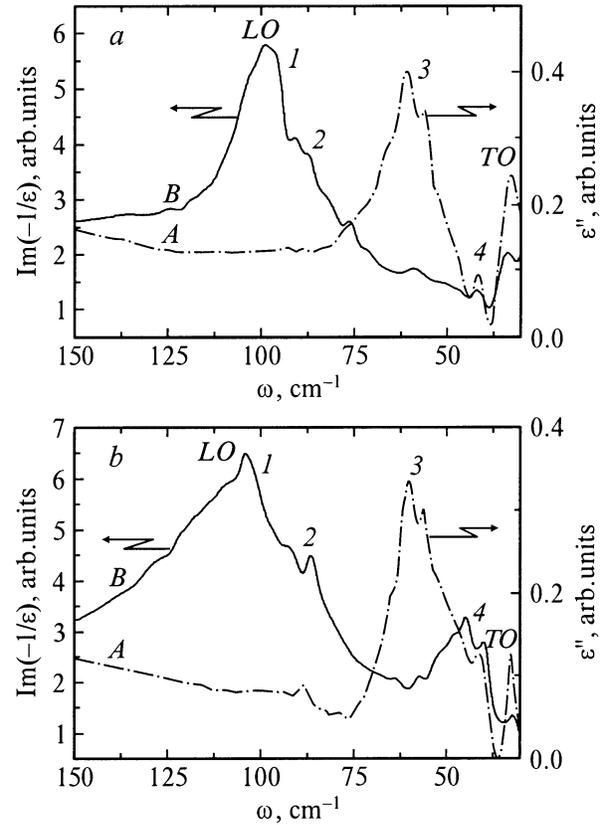


Рис. 3. Спектральные зависимости  $\varepsilon''(\omega)$  и  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$  образцов 2 (a) и 3 (b) *por*-PbTe. (1–4) — основные экстремумы зависимостей.

должны быть активными в RS-спектрах и не участвовать в процессах поглощения квантов света инфракрасного диапазона длин волн [7]. Это справедливо в случае полной пассивации всех „оборванных“ поверхностных связей — например, если все поверхностные атомы теллура участвуют в образовании химических связей с атомами кислорода. На практике не всегда удается сформировать НК, поверхность которых идеальна в этом смысле. Вероятно, этим можно объяснить ИК активность указанных мод, хотя, строго говоря, речь идет уже о поверхностных фононах. Они должны проявляться на частотах  $\omega_F \approx 74-76 \text{ см}^{-1}$ . В экспериментальных оптических спектрах наблюдаются дополнительные особенности в этом частотном диапазоне.

На рис. 3, a представлены спектральные зависимости мнимой части  $\varepsilon''(\omega)$  эффективной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$  и функции  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$  образца 2 пористого PbTe, а на рис. 3, b — аналогичные спектры для образца 3. Частоты, на которых располагаются экстремумы спектральных зависимостей, соответствуют частотам основных оптических фононов, участвующих в формировании спектра отражения образца *por*-PbTe. Следует иметь в виду, что в пределе размерного квантования разделить вклад в указанные зависимости от продольных и поперечных оптических

Спектральное положение основных экстремумов экспериментальных зависимостей  $\varepsilon''(\omega)$  и  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$  образцов 2, 3 *por*-PbTe и теоретические значения частот смешанных фононных колебаний для нанокристаллитов PbTe с  $\bar{R}_0 = 2.6$  и 4.1 нм

Образец 2			Образец 3		
$\text{Im}(-1/\varepsilon)$	$\varepsilon''(\omega)$	Расчет, $\bar{R}_0 = 2.6$ нм	$\text{Im}(-1/\varepsilon)$	$\varepsilon''(\omega)$	Расчет, $\bar{R}_0 = 4.1$ нм
31.0	32.8	32.7–33.0	33.4	32.7	31.6–34.9
40.1	41.9	37.4–39.7	42.3	40.7	41.4–42.7
45.0	47.4	47.9	59.1	54.6	52.2–54.1
57.6	56.1	53.4–57.8	76.6	58.5	65.2
64.1	60.3	65.8	87.5	63.8	82.1
–	65.7	68.5	91.0	–	93.1–93.4
86.5	88.7	84.0–86.6	99.3	–	100.6–100.8
92.9	–	97.8–100.6	–	–	–

Примечание. Значения частот даны в  $\text{см}^{-1}$ .

фононов не представляется возможным, так как (это уже отмечалось ранее) необходимо принимать во внимание решеточные колебания смешанного типа. Подобные фононные моды располагаются в основном при длинах волн, отмеченных на рис. 3 цифрами 1–4. Из приведенного рисунка можно видеть появление дополнительных экстремумов в спектральных зависимостях  $\varepsilon''(\omega)$  и  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ , которые не наблюдаются в случае объемного монокристаллического PbTe (рис. 4), когда имеет место лишь один пик, обусловленный смешанной плазмон-фононной модой  $\omega_+$ . Первый пик в  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$  (рис. 3, *a, b*) обязан своим появлением ограниченному LO-фонону в *por*-PbTe. В свою очередь со стороны меньших энергий, на частотах  $\omega \approx 30\text{--}32 \text{ см}^{-1}$ , имеется максимум на зависимости  $\varepsilon''(\omega)$ , происхождение которого связано с TO-фононными модами. Частичное сохранение формы спектральной зависимости  $R(\omega)$  обусловлено структурой слоя *por*-PbTe: нанокристаллиты расположены на фоне микрокристаллического (крупномасштабного) рельефа. Как правило, в слоях пористых полупроводников дисперсия в значениях среднего радиуса НК ( $\bar{R}_0$ ) весьма существенна. Этот факт является следствием отрицательного градиента пористости по глубине слоя. Подобная картина наблюдается и в случае пористого кремния. Дисперсию можно уменьшить, определенным образом изменяя кинетику процесса ионного обмена непосредственно на границе протекания реакции электрохимического травления [13], либо используя иные технологические приемы для получения нанокристаллических полупроводниковых структур [14]. В нашем случае затянутость в сторону меньших длин волн пика 1 на экспериментальной зависимости  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$  образца 3 можно объяснить вкладом в  $R(\omega)$  от НК большего размера.

В таблице приведено спектральное положение основных экстремумов зависимостей  $\varepsilon''(\omega)$  и  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$  для образцов 2 и 3 *por*-PbTe. Сравнивая эти данные с результатами расчета, представленными на рис. 1, можно попытаться оценить средний радиус НК, формирующих мелкомасштабный рельеф пористого слоя. Для образ-

ца 2 удовлетворительное согласие можно получить, если предположить, что средний радиус НК, формирующих наномасштабный рельеф пористого слоя, составляет  $\bar{R}_0 \approx 2.6$  нм, в случае образца 3 —  $\bar{R}_0 \approx 4.1$  нм.

Применяя к спектру  $R(\omega)$  комбинированный подход, включающий в себя соотношения Крамерса–Кронига и метода дисперсионных осцилляторов, можно получить формальные значения параметров затухания  $\gamma_j$  и сил осцилляторов смешанных фононных колебаний. В результате проведенного расчета для образцов 2 и 3 *por*-PbTe было установлено, что  $\gamma_j$  принимают значения, лежащие в пределах от 5 до 11 для решеточных мод. В области частот, где форма зависимости  $R(\omega)$  обусловлена модами типа  $\omega_{+j}$  ( $\omega \approx 180 \text{ см}^{-1}$ ), т.е. смешанными плазмон-фононными колебаниями, параметр  $\gamma_j = 22\text{--}47$ , что может указывать на значительное проявление ангармонизма (сильного электрон-фононного взаимодействия). В то же время такие параметры, как силы осцилляторов указанных колебаний, оказываются близкими по величине практически для всех смешанных LO–TO-мод.

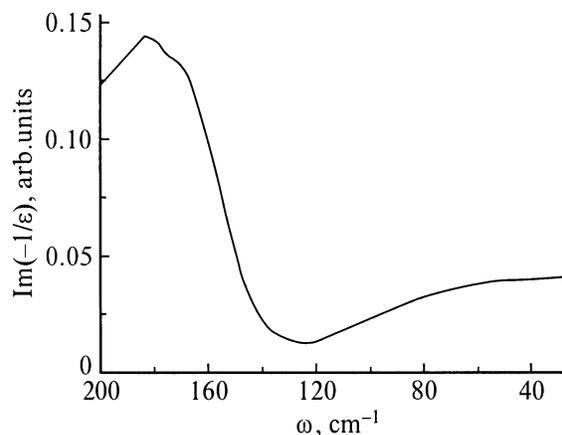


Рис. 4. Спектральная зависимость  $\text{Im}(-1/\varepsilon)$  исходной пластины объемного монокристаллического PbTe (подложка).

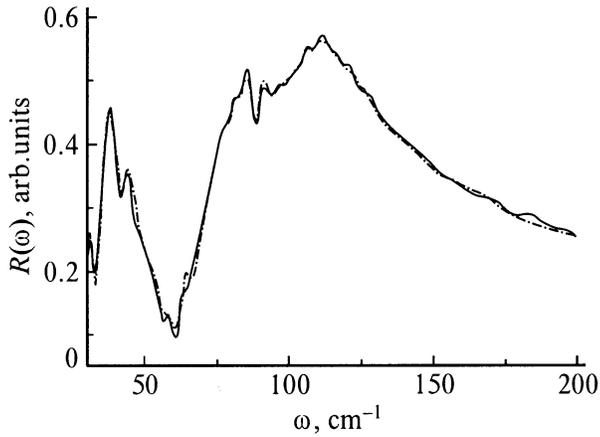


Рис. 5. Экспериментальный и восстановленный с помощью дисперсионного подхода спектр  $R(\omega)$  образца 2 *por*-PbTe.

Корректность полученных значений можно оценить по данным, приведенным на рис. 5, где показаны как экспериментальная, так и рассчитанная зависимости  $R(\omega)$  для образца 2 *por*-PbTe. Наблюдается удовлетворительное согласие между ними.

## 5. Комбинационное рассеяние света

Рамановские моды 1-го порядка в материалах, имеющих кристаллическую структуру типа NaCl (относящуюся к пространственной группе симметрии  $O_h$ ), не активны, т.е. не проявляются в спектрах комбинационного рассеяния света. Тем не менее при наличии или под влиянием определенных условий (ян-теллеровская неустойчивость кристаллической решетки, локальные нарушения симметрии, рассеяние квантов света на продольных оптических фононах с отличным от нуля квазиволновым вектором,  $q \neq 0$ , наличие в кристалле внутренних электрических полей, связанных с встроенными полупроводниковыми переходами, и др.) в RS-спектрах PbTe могут появиться активные резонансные моды, в том числе отвечающие и оптическим фононам.

В неполяризованных спектрах комбинационного рассеяния света в образцах пористого PbTe, полученных при комнатной температуре, в числе прочих наблюдаются пики на частотах 68, 126 и 143  $\text{cm}^{-1}$ , которые имеют место и в RS-спектрах монокристаллических образцов и относятся к колебательным модам тонкого слоя  $\text{TeO}_2$ , присутствующего на поверхности PbTe [15]. На рис. 6 приведены RS-спектры образцов 2 и 3, а также обозначено положение мод, соответствующих основным резонансным колебаниям. На вставке к рисунку помещен участок спектра объемного PbTe. Наряду с двумя пиками ( $\omega = 120\text{--}145 \text{ cm}^{-1}$ ), появление которых связано с рассеянием квантов света в поверхностном слое  $\text{TeO}_2$ , хорошо виден интенсивный пик, расположенный на частоте  $\sim 183 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленный плазменными колебаниями. Ранее, при обсуждении FTIR-спектров,

упоминалось о глубоком минимуме на зависимости  $R(\omega)$  объемного PbTe, который, как и в случае RS, обязан своим происхождением смешанным плазмон-фононным модам. Следует обратить внимание на тот факт, что в RS-спектрах *por*-PbTe интенсивность пика на частоте  $\omega \approx 183 \text{ cm}^{-1}$  уменьшается по сравнению с аналогичным пиком в исходном объемном PbTe, что может быть связано с уменьшением силы осцилляторов чисто продольных LO-колебаний в пористом слое.

Из рис. 6 можно видеть появление целого ряда пиков, обозначенных стрелками, которые отсутствуют в RS-спектрах исходного объемного PbTe. Тот факт, что они стали активными модами в процессах рассеяния света, можно объяснить, если принять во внимание, что в случае *por*-PbTe они представляют собой смешанные LO-TO-фононные колебания в объеме нанокристаллита, что в свою очередь приводит к изменению для них правил отбора. Спектральное положение указанных пиков оказалось близким к значениям частот FTIR-активных мод, приведенным в таблице. Подобное совпадение можно рассматривать как доказательство того факта, что природа обсуждаемых колебательных мод действительно изменилась. Из чисто продольных или поперечных они стали в той или иной мере смешанными, что и предопределило их активность и в RS-, и в FTIR-спектрах.

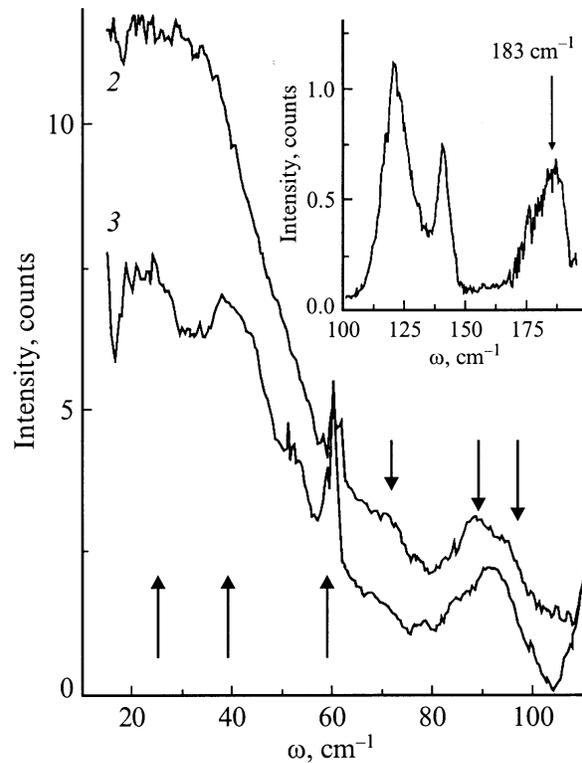


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния света в образцах *por*-PbTe. 2 — образец 2, 3 — образец 3. На вставке — участок RS-спектра объемного кристалла PbTe.

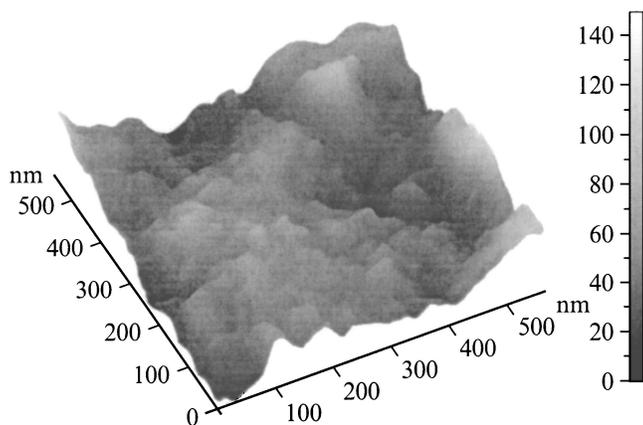


Рис. 7. Трехмерное AFM-изображение участка поверхности образца 2 *por*-PbTe.

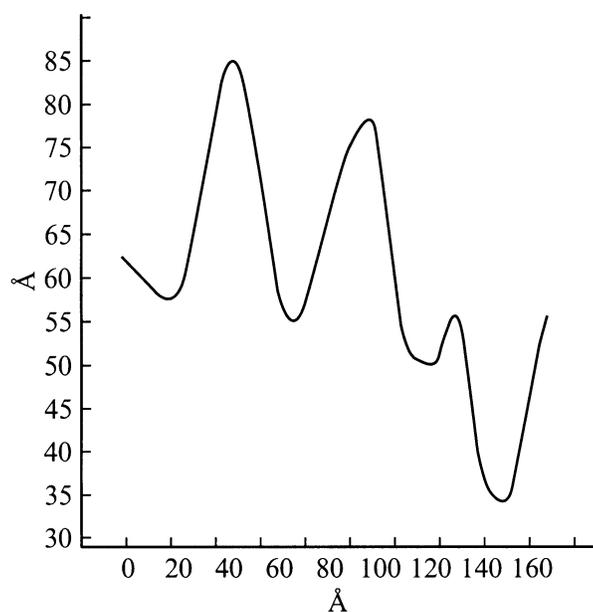


Рис. 8. Двумерное изображение рельефа поверхности образца 2 *por*-PbTe.

## 6. Атомно-силовая микроскопия

С помощью методов атомно-силовой микроскопии (AFM) были получены данные о структуре поверхности образцов пористого PbTe. Результаты подобных исследований для образца 2 *por*-PbTe показаны на рис. 7 и 8. На первом из них, в правой его части, представлена шкала, позволяющая провести оценку среднего размера НК, составляющих тот или иной участок поверхности. Из рис. 7 можно видеть, что на фоне микрокристаллитов достаточного большого размера (большого — по меркам проявления эффектов размерного квантования), образующих поверхностный микрорельеф, выделяются пространственные области, нанорельеф которых формируют

кристаллиты, значения среднего радиуса которых колеблются в пределах 2.0–3.0 нм. Анализ двумерного изображения поверхности образца 2 *por*-PbTe, результаты которого представлены на рис. 8, позволяют сделать похожие выводы относительно значений среднего размера НК:  $\bar{R}_0 \approx 2.1\text{--}2.2$  нм. Сравнивая данные FTIR- (см. таблицу) и AFM-измерений, можно видеть их удовлетворительное согласие.

## 7. Заключение

Обнаружено, что в спектрах отражения в дальней инфракрасной области ( $20\text{--}700\text{ см}^{-1}$ ) и комбинационного рассеяния света в образцах пористого теллурида свинца присутствуют дополнительные моды колебаний, не наблюдающиеся в оптических спектрах объемного PbTe. Форма полученных спектральных зависимостей значительно отличается от наблюдаемой в случае объемного монокристаллического PbTe. Количество и спектральное положение дополнительных колебательных мод удовлетворительно согласуется с теоретическими расчетами, выполненными в рамках макроскопической модели диэлектрической среды с учетом граничных условий на поверхности нанокристаллитов. Использование данной модели предоставляет возможность провести расчет значений частот смешанных фононных мод в квантовых точках при взаимном рассмотрении амплитуды смещений атомов и вызванного этим изменения электростатического потенциала [6]. Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о смешанном *LO–TO*-характере обнаруженных дополнительных мод колебаний. Это следует, в частности, из того факта, что они активны и в FTIR-спектрах, и в спектрах комбинационного рассеяния света. С помощью методов атомно-силовой микроскопии проведена оценка значения среднего радиуса квантовых точек, формирующих нанорельеф пленки пористого PbTe. Получено удовлетворительное согласие между данными FTIR-, RS- и AFM-экспериментов.

Учитывая, что модельные расчеты были проведены авторами работы [6] в рамках определенных приближений макроскопической модели, а также то, что форма реальных кристаллитов, составляющих слой пористого теллурида свинца, не является строго сферической, можно говорить о хорошем согласии расчетных и экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 01-02-16356).

## Список литературы

- [1] А.И. Белогорохов, В.А. Караванский, А.Н. Образцов, В.Ю. Тимошенко. Письма ЖЭТФ, **60**, 262 (1994).
- [2] H. Fu, V. Ozoliņš, A. Zunger. Phys. Rev. B, **59**, 2881 (1999).

- [3] В.В. Мамутин, В.П. Улин, В.В. Третьяков, С.В. Иванов, С.Г. Конников, П.С. Копьев. Письма ЖТФ, **25** (1), 3 (1999).
- [4] А.Д. Ахсахалин, Ю.Н. Бузынин, Н.В. Востоков, Д.Н. Гапонова, С.А. Гусев, Ю.Н. Дроздов, Б.Н. Звонков, В.И. Шашкин. *Матер. IX Нац. конф. по росту кристаллов* (М., ИК РАН, 2000).
- [5] S. Nomura, T. Kobayashi. Phys. Rev. B, **49**, 13 704 (1992).
- [6] E. Roca, C. Trallero-Giner, M. Cardona. Phys. Rev. B, **51**, 1680 (1995).
- [7] T.D. Krauss, F.W. Wise, D.B. Tanner. Phys. Rev. Lett., **75**, 1376 (1996).
- [8] М.К. Норр. J. Electrochem. Soc., **109**, 433 (1962).
- [9] Е.А. Виноградов, И.И. Хаммадов. *Спектроскопия объемных и поверхностных фононов кристаллов* (Ташкент, Фан, 1989).
- [10] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (М., Наука, 1968).
- [11] N. Romcevic, M. Romcevic, D.R. Khokhlov, A.I. Belogorokhov, I.I. Ivanchik, W. Konig. Infr. Phys. Technol., **40**, 453 (1999).
- [12] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).
- [13] A.I. Belogorokhov, R. Enderlein, A. Tabata, J.R. Leite, V.A. Karavanskii, L.I. Belogorokhova. Phys. Rev. B, **56**, 10 276 (1997).
- [14] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, Su Xu, A. Malko, J.A. Hollingsworth, C.A. Leatherdale, H.-J. Elser, M.G. Bawendl. Science, **290**, 314 (2000).
- [15] A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Me'jean, J.-C. Champarnaud, P. Thomas, B. Frit. J. Phys. Chem. Sol., **61**, 501 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

## Coupled vibrational modes of PbTe nanocrystallites

A.I. Belogorokhov, L.I. Belogorokhova\*,  
D.R. Khokhlov\*, S.V. Lemeshko†

Institute of Rare Metals,  
109017 Moscow, Russia

\* Physics Department, Moscow State University,  
119899 Moscow, Russia

† State F.V. Lukin's Institute of Physical Problems  
(NT-MDT Co.),  
Zelenograd, Russia

**Abstract** Far-infrared reflectivity spectra ( $20\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ) and Raman scattering spectra of porous PbTe have been investigated. The shape of spectral dependencies obtained drastically differs from those in the case of bulk PbTe. Additional vibrational modes to transverse (*TO*) and longitudinal (*LO*) phonons of the bulk PbTe were found. Their number as well as frequencies found for these modes are in good agreement with theoretically predicted ones, the latter being calculated in regard to boundary condition on the surface of nanocrystals that compose the porous layer. A macroscopic continuum model coupling the mechanical vibrational amplitude and electrostatic potential is applied to obtain the frequencies of optical vibrational modes in quantum-dot structures. It has been found that these modes are coupled or mixed (*LO–TO*-modes) as is predicted by the theory. The data obtained by using atomic-force microscopy method allowed us to estimate average radii of quantum dots constituting the nano-relief of porous PbTe.