

ПОЛЯРНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ CdS

А. И. Белогорохов^{а*}, И. А. Белогорохов^б, Р. П. Миранда^{с**},

М. И. Василевский^с, С. А. Гаврилов^д

^а ФГУП «Гиредмет»
119017, Москва, Россия

^б Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия

^с Centro de Física, Universidade do Minho
4710-057, Braga, Portugal

^д Московский институт электронной техники (технический университет)
103198, Зеленоград, Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 июля 2006 г.

Экспериментально и теоретически изучены ИК-активные оптические фононы, пространственно-ограниченные в объеме нанокристаллов CdS, синтезированных в диэлектрической матрице пористого оксида алюминия и имеющих различную форму. В рамках подхода, допускающего смешивание всех ожидаемых типов колебаний, рассчитан полный набор фононных мод в сферической квантовой точке (КТ) и цилиндрической квантовой нити (КН). На основе этих расчетов вычислены спектры поляризуемости КТ и КН, а также эффективная диэлектрическая функция композитного материала, содержащего КТ и КН, в дальнем ИК-диапазоне длин волн. Показано, что в спектральной зависимости диэлектрической функции имеет место ряд особенностей, располагающихся между частотами поперечного и продольного оптических фононов объемного материала. Это позволяет объяснить довольно необычную структуру ИК-спектров исследованных образцов.

PACS: 78.67.-д, 78.30.Fs

1. ВВЕДЕНИЕ

Создание новых мезоскопических полупроводниковых структур и их применение в нанoeлектронике вызывают интерес к исследованию фундаментальных свойств таких объектов. Полярные оптические фононы в полупроводниковых наноструктурах оказывают существенное влияние на протекающие в них оптические и кинетические процессы. Так как колебательные свойства квантово-размерных структур и их классических объемных аналогов в значительной степени различны, возникает необходимость как в развитии новых теоретических подходов, позволяющих адекватно интерпретировать от-

клик низкоразмерных систем на внешнее воздействие, так и в проведении экспериментальных исследований их свойств. Часто размерное квантование фононных мод не принимается во внимание, а колебательные свойства нанокристаллов при интерпретации их оптических свойств аппроксимируются с использованием значений частот фононов объемного полупроводника. Пространственное ограничение фонона в нанокристаллах и электростатические соотношения непрерывности влияют на спектральное положение колебательных мод. В дополнение к этому могут появиться новые типы колебаний, обусловленные смещением ионов в области интерфейса [1]. Оба вида фононов, пространственно-ограниченные и интерфейсные (или поверхностные), наблюдались экспериментально [2]. Расчеты, основанные на ма-

*E-mail: belog@mig.phys.msu.ru

**R. P. Miranda

микроскопической модели диэлектрического континуума с учетом дисперсии [3–8], позволили понять основные особенности фононов в наноструктурах, поскольку они согласуются с результатами более сложных микроскопических вычислений [9] и объясняют ряд экспериментальных результатов, полученных к настоящему времени с применением методов комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии [10–15]. В современной версии модели континуума [4, 7, 11] естественным образом учитываются и механические, и электростатические граничные условия, что позволяет принять во внимание взаимодействие поверхностных и пространственно-ограниченных объемных продольных (*LO*) и поперечных (*TO*) оптических фононов. В результате, в частности, стало возможным объяснить многомодовую структуру, наблюдаемую в спектрах ИК-поглощения тонких пленок, содержащих высокомономеразмерные квантовые точки (КТ) CdSe [13]. Напротив, учет лишь электростатического ограничения и пренебрежение механическим конфайнментом оптических фононов в наноструктурах могут привести к ошибочным результатам, как это случилось в недавней работе [16], где были предсказаны дополнительные длинноволновые моды в квантовой нити, не имеющие физического смысла в макроскопическом пределе.

В настоящей работе теоретический подход, изложенный в работе [7] для сферических КТ, распространен на случай квантовых нитей (КН). На основе решения задачи об отыскании (квантованных) собственных колебательных мод КН и ранее опубликованных результатов для КТ вычислены спектры комплексной поляризуемости этих нанообъектов. Далее, с использованием формализма Максвелл-Гарнетта рассчитана эффективная диэлектрическая функция композитного материала, содержащего как КТ, так и КН, что позволяет провести непосредственное сравнение с экспериментом. В результате оказывается возможным объяснить довольно необычные особенности, наблюдаемые в экспериментальных спектрах ИК-поглощения образцов нанокристаллов CdS, синтезированных в полостях пористых матриц оксида алюминия.

2. ПРОСТРАНСТВЕННО-ОГРАНИЧЕННЫЕ МОДЫ КОЛЕБАНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ НИТЯХ

В рамках модели, подробно описанной в работе [7], процедура нахождения колебательных мод

полупроводниковых наноструктур заключается в решении феноменологического уравнения движения [5, 6] совместно с уравнением Пуассона:

$$(\omega^2 - \omega_{TO}^2) \mathbf{u} = \beta_T \nabla(\nabla \mathbf{u}) - \beta_T \nabla \times (\nabla \times \mathbf{u}) + \frac{e_T}{\mu} \nabla \varphi,$$

$$\nabla^2 \varphi = \frac{4\pi e_T}{\varepsilon_s v} \nabla \mathbf{u}.$$

Здесь \mathbf{u} обозначает относительное смещение катиона и аниона, β_L и β_T характеризуют кривизну дисперсионных кривых объемных *LO*- и *TO*-фононов, e_T — поперечный заряд, v — объем, приходящийся на одну катион-анионную пару, μ — приведенная масса, φ — электростатический потенциал, ε — высокочастотная диэлектрическая проницаемость материала. Решая уравнение движения для случая цилиндра радиуса R и длины $L \gg R$, получаем четыре различные моды колебаний (продольную, поверхностную и две поперечные с *s*- и *p*-поляризациями), для которых векторы смещения можно описать следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_L(r, \phi, z) &= A \left\{ Q_L F'_m(Q_L r); i \frac{m}{r} F_m(Q_L r); \right. \\ &\quad \left. i q F_m(Q_L r) \right\} \exp(i(m\phi + qz)), \\ \mathbf{u}_i(r, \phi, z) &= \\ &= C_1 \left\{ q I'_m(qr); i \frac{m}{r} I_m(qr); i q I_m(qr) \right\} \times \\ &\quad \times \exp(i(m\phi + qz)), \\ \mathbf{u}_s(r, \phi, z) &= \\ &= B_s \left\{ -\frac{m}{r} G_m(Q_T r); -i Q_T G'_m(Q_T r); 0 \right\} \times \\ &\quad \times \exp(i(m\phi + qz)), \\ \mathbf{u}_p(r, \phi, z) &= \\ &= B_p \left\{ -q Q_T G'_m(Q_T r); -i \frac{m q R}{r} G_m(Q_T r); \right. \\ &\quad \left. i Q_T^2 R G_m(Q_T r) \right\} \exp(i(m\phi + qz)). \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь q — волновой вектор фонона в направлении z , выбранном вдоль оси цилиндра, $I_m(x)$ — модифицированная функция Бесселя порядка m ,

$$\begin{aligned} Q_L &= \sqrt{\frac{\omega_{LO}^2 - \beta_L q^2 - \omega^2}{\beta_L}}, \\ Q_T &= \sqrt{\frac{\omega_{TO}^2 - \beta_T q^2 - \omega^2}{\beta_T}}, \end{aligned} \tag{2}$$

$F_m(x)$ — функция Бесселя $J_m(x)$ порядка m внутри интервала $\omega_{LO}^{min} \leq \omega \leq \omega_{LO}^{max}$ и совпадает с $I_m(x)$ при

$\omega \leq \omega_{LO}^{min}$. Аналогично, $G_m(x)$ — функция Бесселя $J_m(x)$, если $\omega_{TO}^{min} \leq \omega \leq \omega_{TO}^{max}$ и совпадает с $I_m(x)$ вне этого интервала значений ω .

Электростатический потенциал внутри и снаружи цилиндра записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \varphi(r \leq R, \phi, z) = & \\ = & \left\{ AF_m(Q_L r) + C_1 \frac{\omega^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2} I_m(qr) \right\} \times \\ & \times \gamma \exp(i(m\phi + qz)), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\varphi(r > R, \phi, z) = C_2 K_m(qr) \exp(i(m\phi + qz)), \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{4\pi eT}{\varepsilon_s v}.$$

Здесь $K_m(x)$ — функция Ханкеля порядка m . Константы A , B_s , B_p , C_1 и C_2 определяются из граничных условий, которые включают в себя набор соотношений непрерывности для электростатического потенциала и нормальной компоненты электрического смещения внутри и снаружи квантовой нити, а также набор механических граничных условий, требующих непрерывности всех компонент вектора смещения

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_L + \mathbf{u}_i + \mathbf{u}_s + \mathbf{u}_p$$

и нормальной компоненты тензора напряжений на границах цилиндра. В случае жестких граничных механических условий, т.е. в предположении, что $\bar{u}(R, \phi, z) = 0$ для всех ϕ и z , получаем пять уравнений для пяти неизвестных констант A , B_s , B_p , C_1 и C_2 . Условия совместности полученной системы позволяют получить значения частот собственных колебательных мод:

$$\begin{aligned} q \frac{\omega^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2} \delta \{ \zeta F_m(Q_L R) - \eta Q_L F'_m(Q_L R) \} + \\ + \Delta \{ \zeta I_m(qR) - \eta q I'_m(qR) \} = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь

$$\zeta = \frac{m^2}{R} (q^2 + Q_T^2) G_m^2(Q_T R) - q^2 Q_T^2 R [G'_m(Q_T R)]^2,$$

$$\eta = Q_T^3 R G_m(Q_T R) G'_m(Q_T R),$$

$$\delta = \varepsilon_s I'_m(qR) K_m(qR) - \varepsilon_h I_m(qR) K'_m(qR),$$

$$\Delta = \varepsilon_h q F_m(Q_L R) K'_m(qR) - \varepsilon_s Q_L F'_m(Q_L R) K_m(qR).$$

Принимая во внимание только электростатические граничные условия, можно получить значение частоты чисто электростатической моды, которая

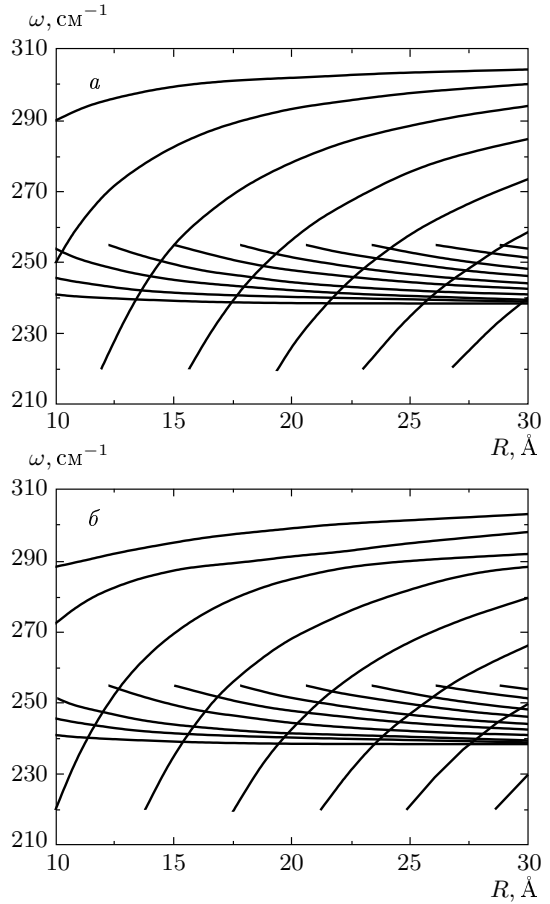


Рис. 1. Расчетные зависимости частот ИК-активных фононных мод ($q \approx 0$) от радиуса квантовой нити CdS, окруженной диэлектрической средой с $\varepsilon_h = 1.5$: моды с $m = 0$ (а) и с $m = \pm 1$ (б). Параметры оптических фононов объемного CdS взяты из работы [15]

является аналогом моды Фрелиха в сферической частице:

$$\omega'_F = \sqrt{\frac{\varepsilon_s \omega_{LO}^2 + \varepsilon_h \omega_{TO}^2}{\varepsilon_s + \varepsilon_h}}, \quad m \neq 0. \quad (6)$$

Если, однако, наложены жесткие механические граничные условия, то значение (6) уже не является собственной модой рассматриваемой задачи.

Правила отбора для ИК-поглощения КН следуют из необходимости отличия от нуля интеграла от суммарного вектора смещения, умноженного на вектор поляризации электромагнитного излучения [7]. Таким образом, ИК-активными являются те моды колебаний, для которых $m = 0, \pm 1$ и $q \sim 0$. Можно показать, что в пределе малых значений q уравнение (5) значительно упрощается:

$$F'_0(Q_L R)G'_0(Q_T R)G_0(Q_T R) = 0, \quad m = 0 \quad (7)$$

и

$$G_1(Q_T R) \left\{ \frac{F_1(Q_L R)C_1(Q_T R)}{R^2} X - \right. \\ \left. - Q_L Q_T F'_1(Q_L R)G'_1(Q_T R)Y + \right. \\ \left. + \varepsilon_h \frac{Q_T}{R} F_1(Q_L R)G'_1(Q_T R) - \right. \\ \left. - \varepsilon_s \frac{Q_L}{R} F'_1(Q_L R)G_1(Q_T R) \right\} = 0, \quad m = \pm 1. \quad (8)$$

Здесь

$$X = \frac{\varepsilon_s(\omega^2 - \omega_{TO}^2) + \varepsilon_h(\omega^2 - \omega_{LO}^2)}{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}, \quad (9)$$

$$Y = \frac{\varepsilon_s(\omega^2 - \omega_{LO}^2) + \varepsilon_h(\omega^2 - \omega_{TO}^2)}{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}. \quad (10)$$

Значения частот полярных мод, рассчитанные с помощью уравнений (7) и (8) для КН CdS, изображены на рис. 1. Можно заметить небольшой перегиб в районе ω'_F на дисперсионных кривых для $m = \pm 1$. В этом случае, как было отмечено выше, чисто электростатическая мода не является собственной в задаче с жесткими граничными условиями и истинные собственные моды «отталкиваются» от нее.

3. ПОГЛОЩЕНИЕ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ МАССИВОМ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Взаимодействие отдельного нанокристалла с электромагнитным излучением дальнего ИК-диапазона описывается его частотно-зависимой поляризуемостью α . Эта функция имеет полюсы в точках $\omega = \omega_\nu$ для всех значений ω_ν собственных частот ИК-активных колебательных мод рассматриваемой системы. Для сферического нанокристалла, как

показано в работе [7], таковыми являются смешанные продольно-поперечно-поверхностные моды с угловым моментом $l = 1$. Для КН, как было упомянуто выше, вклад в поляризуемость дают моды с $m = 0, \pm 1$ и $q \sim 0$, частоты которых находятся из уравнения (5) и далее обозначаются ω_n , где n — порядковый номер корня уравнения (5) для данных m и q . Необходимо иметь в виду, что поляризуемость квантовой нити представляет собой симметричный тензор, который в рассматриваемой системе координат является диагональным. Компоненты этого тензора могут быть представлены в виде, аналогичном тому, в котором представлена в работе [7] поляризуемость КТ:

$$\alpha_{\parallel} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_h}{\varepsilon_h} \frac{V}{4\pi} + \frac{\varepsilon_s \rho(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{4\pi \varepsilon_h} \times \\ \times \sum_{\substack{m=0, \\ q \sim 0}} \frac{|a_n|^2}{\omega_n^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega_n}, \quad (11)$$

$$\alpha_{\perp} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_h}{\varepsilon_s + \varepsilon_h} \frac{V}{2\pi} + \frac{\varepsilon_s \varepsilon_h \rho(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{\pi(\varepsilon_s + \varepsilon_h)^2} \times \\ \times \sum_{\substack{m=\pm 1, \\ q \sim 0}} \frac{|b_n^{(m)}|^2}{\omega_n^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega_n}. \quad (12)$$

Здесь ρ и V — плотность материала КН и ее объем, Γ — параметр затухания фононных мод. Первое слагаемое в выражениях (11) и (12) представляет собой фоновую статическую поляризуемость нити. В пределе $q \rightarrow 0$ для значений коэффициентов a_n и b_n (которые определяют величины сил осцилляторов соответствующих переходов), справедливы следующие соотношения:

$$|a_n|^2 = \left| \int \mathbf{u}_n \cdot \mathbf{e}_z d\mathbf{r} \right|^2 = \\ = (2\pi L)^2 \left[\int_0^R u_n^z(r) r dr \right]^2, \quad (13)$$

$$|b_n^m|^2 = \left| \int \mathbf{u}_n^m \cdot \mathbf{e}_x d\mathbf{r} \right|^2 = \begin{cases} (\pi L)^2 \left\{ \int_0^R [u_n^r(r) + u_n^\phi(r)] r dr \right\}^2, & m = 1, \\ (\pi L)^2 \left\{ \int_0^R [u_n^r(r) - u_n^\phi(r)] r dr \right\}^2, & m = -1, \end{cases} \quad (14)$$

где u_n^i ($i = r, \phi, z$) — радиальная часть функции, описывающей пространственную зависимость i -ой компоненты смещения. Колебательные моды \mathbf{u}_n ($m = 0, \pm 1, q \sim 0$) нормированы условием

$$\rho \int |\mathbf{u}_n|^2 dr = 1.$$

Уравнения (13) и (14) можно переписать в другой, более удобной форме:

$$|a_n|^2 = \frac{2\pi L \left[\int_0^R G_0(Q_T^{(n)} r) r dr \right]^2}{\rho \int_0^R G_0^2(Q_T^{(n)} r) r dr}, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} |b_n^{(-1)}|^2 &= |b_n^{(1)}|^2 = \\ &= \frac{\pi L \left[\int_0^R g_n(r) r dr + \int_0^R h_n(r) r dr \right]^2}{2\rho \int_0^R [g_n^2(r) + h_n^2(r)] r dr}. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь

$$g_n(r) = Q_L^{(n)} F_1'(Q_L^{(n)} r) + \xi - \chi G_1(Q_T^{(n)} r) / r, \quad (17)$$

$$h_n(r) = F_1(Q_L^{(n)} r) / r + \xi - \chi Q_T^{(n)} G_1'(Q_T^{(n)} r), \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{(\omega_n^2 - \omega_{TO}^2)(\varepsilon_s + \varepsilon_h)} \times \\ &\times \left[\varepsilon_s Q_L^{(n)} F_1'(Q_L^{(n)} R) + \frac{\varepsilon_h}{R F_1(Q_L^{(n)} R)} \right], \end{aligned} \quad (19)$$

$$\chi = \frac{Q_L^{(n)} R F_1'(Q_L^{(n)} R) [\varepsilon_s(\omega_n^2 - \omega_{LO}^2) + \varepsilon_h(\omega_n^2 - \omega_{TO}^2)] - F_1(Q_L^{(n)} R) \varepsilon_h(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{G_1(Q_T^{(n)} R) (\omega_n^2 - \omega_{TO}^2)(\varepsilon_s + \varepsilon_h)}. \quad (20)$$

Окончательно продольная и поперечная компоненты тензора поляризуемости квантовой нити записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_{\parallel}}{V} &= \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_h}{4\pi\varepsilon_h} + \frac{\varepsilon_s(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{2\pi R^2 \varepsilon_h} \times \\ &\times \sum_n \frac{\left[\int_0^R G_0(Q_T^{(n)} r) r dr \right]^2}{(\omega_n^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega_n) \int_0^R G_0^2(Q_T^{(n)} r) r dr}, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_{\perp}}{V} &= \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_h}{2\pi(\varepsilon_s + \varepsilon_h)} + \frac{\varepsilon_s \varepsilon_h (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{\pi R^2 (\varepsilon_s + \varepsilon_h)^2} \times \\ &\times \sum_n \frac{\left\{ \int_0^R [g_n(r) + h_n(r)] r dr \right\}^2}{(\omega_n^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega_n) \int_0^R [g_n^2(r) + h_n^2(r)] r dr}. \end{aligned} \quad (22)$$

Диэлектрические свойства ансамбля нанокристаллов, внедренных в диэлектрическую матрицу,

можно описать с помощью эффективной диэлектрической функции ε^* , которая определяется поляризуемостью отдельных частиц и может быть вычислена в различных приближениях. Если объемная доля наночастиц невелика ($< 10\%$), можно воспользоваться классическим приближением Максвелл-Гарнетта [17]. Благодаря случайной ориентации КН, вырастающих в пористой матрице, образующийся композитный материал в среднем изотропен, и его эффективная диэлектрическая функция является скаляром. Как показано в работе [18], она определяется в основном сверткой тензора α , т. е.

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3}.$$

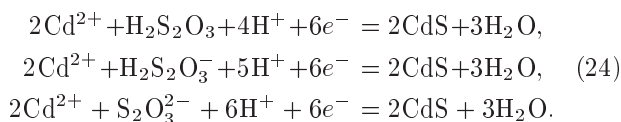
Допуская, что дисперсия поперечных размеров КН может быть описана распределением Гаусса со средним значением $\langle R \rangle$ и стандартным отклонением σ , эффективную диэлектрическую функцию можно найти из следующего соотношения, являющегося обобщением известной формулы Клаузиуса – Моссогги:

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_h}{\varepsilon^* + 2\varepsilon_n} = \frac{4\pi f}{3} \times \int \frac{\bar{\alpha}}{V} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(R - \langle R \rangle)^2}{2\sigma^2}\right) dR. \quad (23)$$

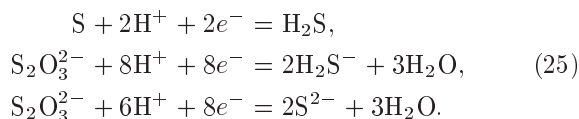
Как было отмечено во Введении, разнообразие форм нанокристаллов, растущих в пористой матрице, можно промоделировать, сведя его к основным нанокристаллическим формам: квантовые нити и квантовые точки. В результате эффективная диэлектрическая функция композитного материала по-прежнему будет определяться соотношением (23), в правую часть которого следует добавить совершенно аналогичное слагаемое, соответствующее КТ. На рис. 2 и 3 представлены спектральные зависимости эффективной диэлектрической функции композитного материала на основе матрицы с $\varepsilon_h = 1.5$ с внедренными в нее КТ и КН CdS при различной объемной доле последних для двух значений среднего радиуса, принятого одинаковым для КТ и КН.

4. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полупроводниковые нанокристаллы CdS были синтезированы в полых каналах диэлектрических матриц Al_2O_3 нанометровых размеров с помощью методов химического электроосаждения. Протекание данного процесса на различных его стадиях для нанокристаллов CdS можно описать следующим образом [19]:



При больших катодных потенциалах или при высоких плотностях тока может иметь место химическое взаимодействие ионов Cd^{2+} с образующимися на катоде производными сероводородной кислоты. Процесс образования растворенных форм H_2S можно в свою очередь описать с помощью приведенных ниже реакций:



В первом случае происходит образование нитевидных нанокристаллов сульфида кадмия при последовательном заполнении пор полупроводником, а во

втором — выпадение изолированных КТ CdS. Результаты измерений спектров фотолюминесценции, полученных при различных поляризации и интенсивности излучения накачки [20], позволили установить, что оптические и фотолюминесцентные свойства образцов, процесс формирования которых проходил согласно первому сценарию, сильно зависели от поляризации падающего на образец электромагнитного излучения. Следовательно, в этом случае мы имели дело с массивом нанокристаллов, состоящим преимущественно из КН. В противоположность этому, во втором случае подобная зависимость не наблюдалась, что позволило нам сделать вывод о преимущественном формировании КТ в матрице пористого оксида алюминия. Проведенный анализ данных, полученных с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованных структур [21], позволил установить, что форма пиков $Cd\ 3d_{5/2}$ и $Cd\ 3d_{3/2}$ близка к гауссовой, что в свою очередь свидетельствует о том, что в объеме нанокристалла образовались химические связи Cd–Cd и Cd–S. Связи типа Cd–O и S–O, с учетом предела чувствительности метода, обнаружены не были.

Спектры ИК-отражения $R(\omega)$ и пропускания $T(\omega)$ регистрировались при комнатной температуре с помощью фурье-спектрометра IFS-113v (Bruker, Германия) в частотном диапазоне $10\text{--}700\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением не хуже 0.2 см^{-1} . Обработка полученных спектральных зависимостей $R(\omega)$ проводилась с помощью комбинированного подхода, включающего использование соотношений Крамерса–Кронига и дисперсионный анализ.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На рис. 4 представлены экспериментальные спектральные зависимости оптической плотности для двух образцов с достаточно близкими значениями среднего радиуса нанокристалла CdS: $\langle R \rangle \approx 1.5\text{ нм}$ (образец 1) и $\langle R \rangle \approx 2\text{ нм}$ (образец 2). Положения продольной и поперечной мод оптических фононов в объемном CdS показаны на рисунке стрелками. Согласно расчетным результатам (см. рис. 2 и 3), низкочастотный пик ИК-поглощения, связанный с модами $m = 0, q \approx 0$ в нитевидных нанокристаллах, должен располагаться на частоте, практически совпадающей с ω_{TO} или слегка ее превышающей (для меньших $\langle R \rangle$). Смещение экспериментально наблюдаемого пика в низкочастотную область не вполне

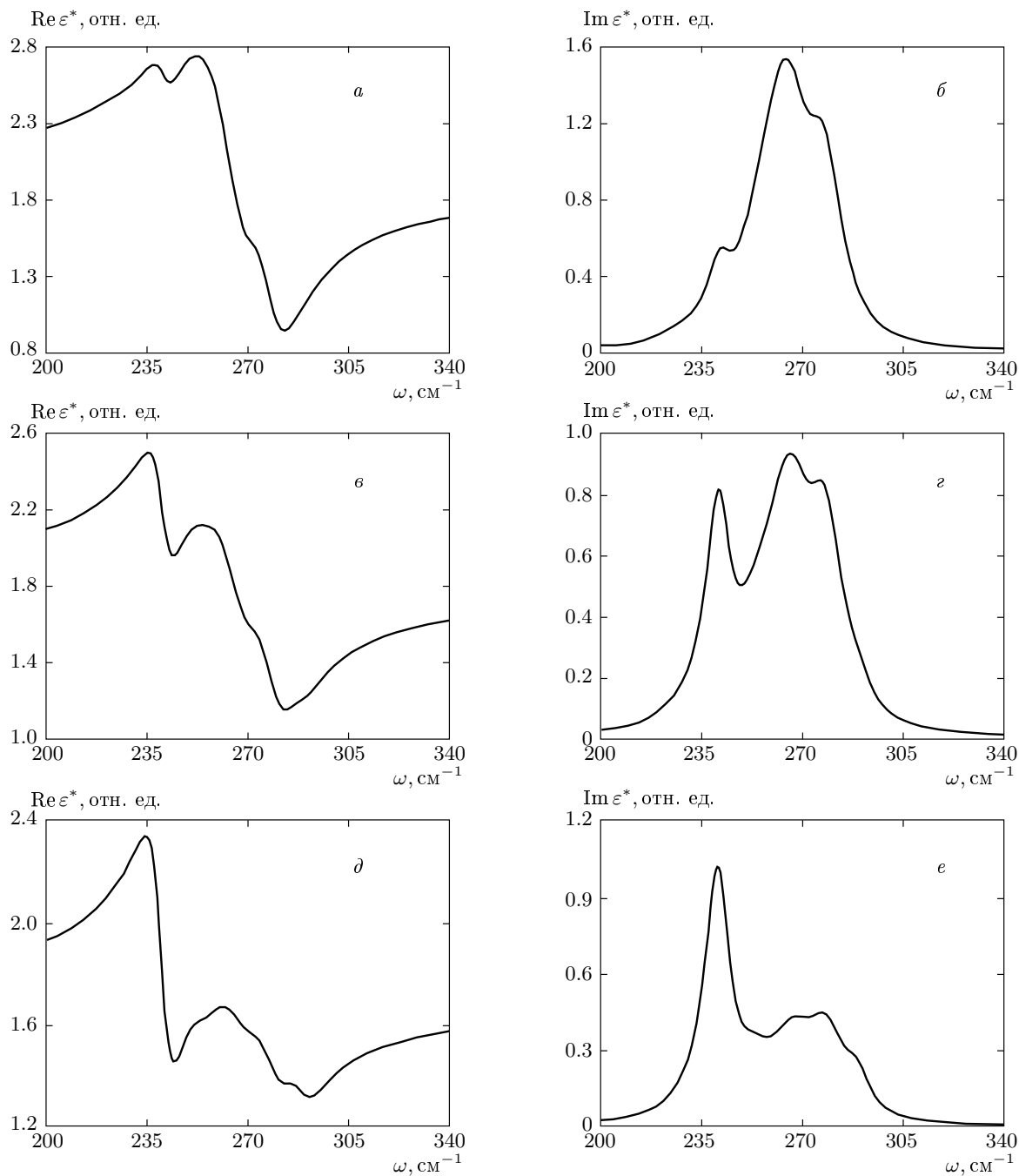


Рис. 2. Рассчитанные частотные зависимости вещественной (*a*, *в*, *д*) и мнимой (*б*, *г*, *е*) частей эффективной диэлектрической функции композитного материала, содержащего КН и КТ CdS ($\langle R \rangle = 1$ нм и $\sigma = 0.1$ нм в матрице с $\varepsilon_h = 1.5$). Объемные доли КН и КТ, соответственно: 0.01 и 0.04 (*a*, *б*), 0.025 и 0.025 (*в*, *г*), 0.04 и 0.01 (*д*, *е*)

понятно и, возможно, связано с напряжениями в нанокристаллах. В то же время структура спектра в области $275\text{--}305\text{ см}^{-1}$ находится в полном качественном согласии с расчетными результатами (рис. 2*д* и 3*д*). В КН и КТ малого радиуса возможны кванто-

ванные ИК-активные фононные моды с частотами, весьма близкими к ω_{LO} [7, 13]. Именно они ответственны за самый высокочастотный пик, который хорошо виден на кривой 1 на рис. 4. Следующий пик на частоте ω'_F соответствует электростатической мо-

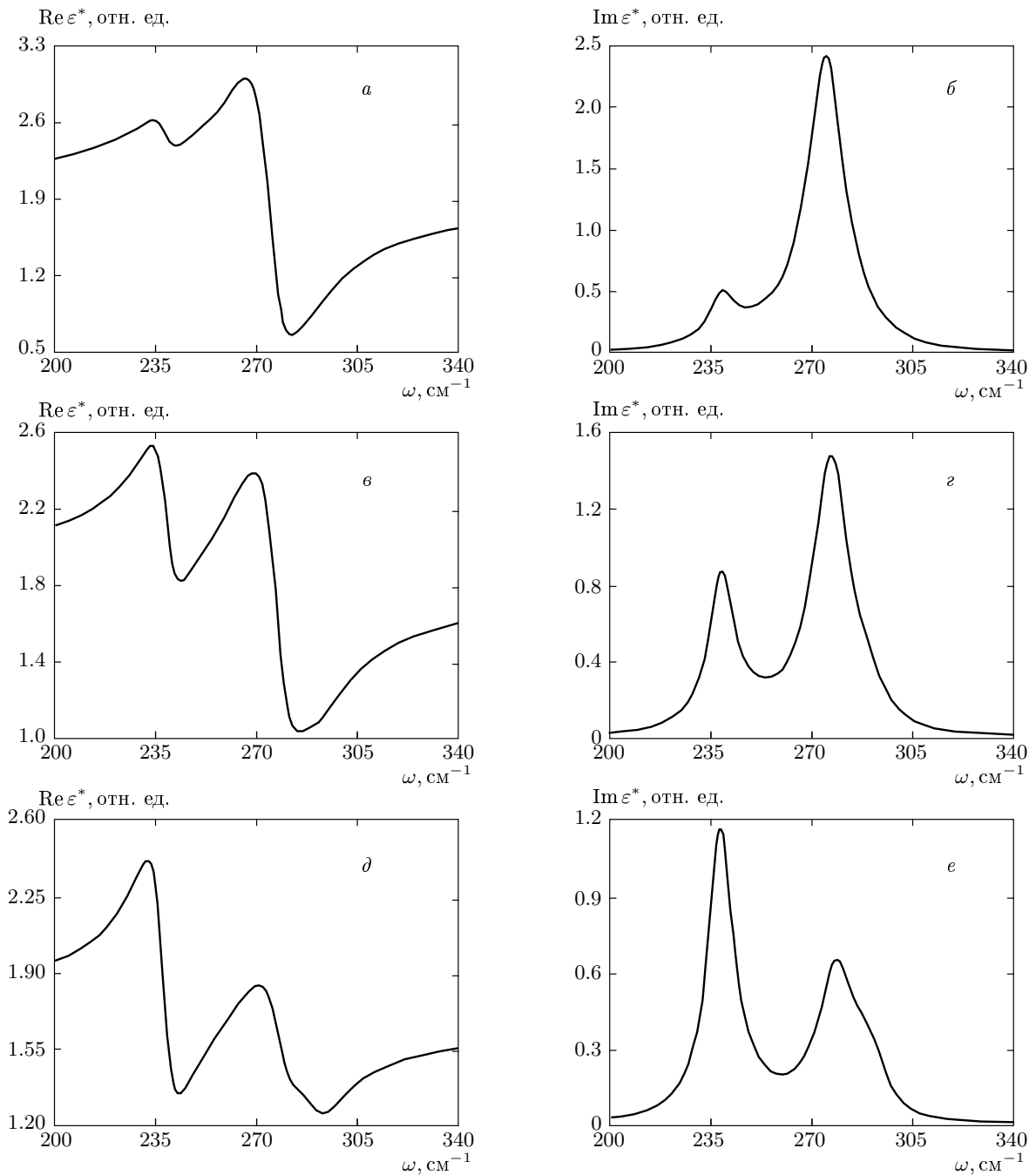


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, для $\langle R \rangle = 2$ нм и $\sigma = 0.2$ нм

де КН (6) (отметим еще раз, что этот пик обусловлен квантованными фононными модами с частотами, близкими к ω'_F , но не совпадающими с ней). Наконец, третий пик в обсуждаемой спектральной области связан с КТ, как можно убедиться из сравнения рис. 2б, 2г и 2д. Его положение приблизительно соответствует частоте моды Фрелиха для сферы,

$$\omega_F = \sqrt{\frac{\epsilon_s \omega_{LO}^2 + 2\epsilon_h \omega_{TO}^2}{\epsilon_s + 2\epsilon_h}}.$$

Из рис. 4 также видно, что по мере увеличения размера нанокристалла происходит существенное изменение формы спектральной зависимости: исчезает «тонкая» структура как в области поперечного

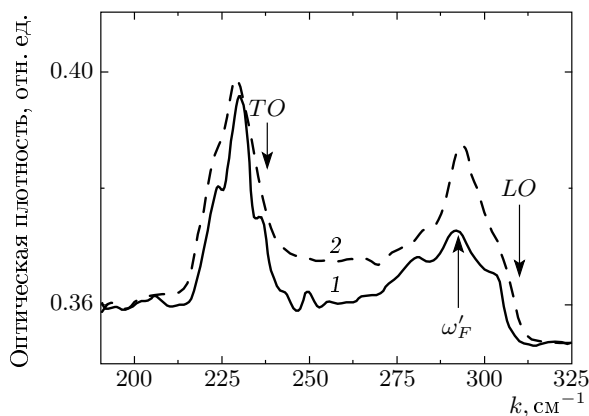


Рис. 4. Спектральные зависимости оптической плотности двух образцов пористого Al_2O_3 , содержащих нанокристалл CdS с $\langle R \rangle \approx 1.5$ нм (кривая 1) и $\langle R \rangle \approx 2$ нм (кривая 2), полученные при температуре $T = 78$ К

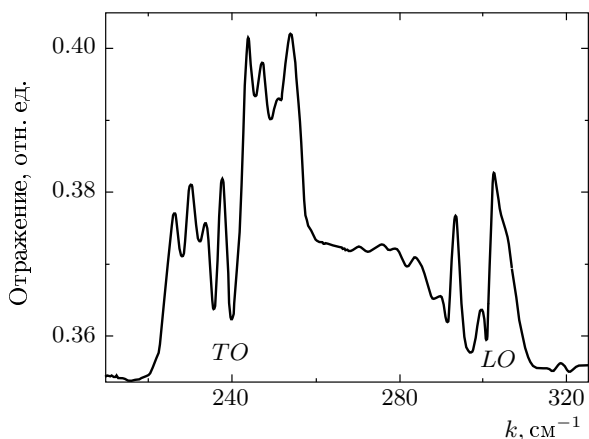


Рис. 5. Спектр отражения одного из образцов, содержащего КН CdS с $\langle R \rangle \leq 1$ нм при $T = 295$ К

оптического фонона ($\omega \approx 230 \text{ см}^{-1}$), так и в области смешанных продольно-поперечно-поверхностных мод ($\omega \approx 275\text{--}290 \text{ см}^{-1}$). Сравнив результаты расчетов, представленные на рис. 2 и 3, и экспериментальные данные (кривые 1 и 2 на рис. 4), можно видеть, что имеет место вполне удовлетворительное согласие. (В этой связи необходимо отметить, что ряд параметров, необходимых для расчета, с трудом поддается оценке. В частности, использованное значение ϵ_h , далекое от величины диэлектрической постоянной объемного Al_2O_3 , выбрали, принимая во внимание тот очевидный факт, что нанокристаллы CdS лишь частично заполняют поры матрицы.)

В отличие от случая КТ, форма ИК-спектров об-

разцов, содержащих КН, в области поперечных оптических фононов гораздо сложнее. Это обусловлено тем, что в КН из-за более низкой симметрии количество различных колебательных мод, которые могут по правилам отбора принимать участие в процессах поглощения света, увеличивается. Справедливость данного утверждения иллюстрирует рис. 5, на котором представлен спектр отражения $R(\omega)$ образца, содержащего преимущественно КН CdS, радиус которых менее 1 нм. Структура приведенной на данном рисунке спектральной зависимости $R(\omega)$ сложнее, чем в случае образцов 1 и 2 (рис. 4) и слоев, содержащих только КТ [13]. Похожие результаты были получены ранее на образцах КН GaP [14].

Таким образом, мы выполнили расчет размерно-квантованных фононных мод в полупроводниковой КН и показали, какие из них являются ИК-активными. Найденные собственные частоты и соответствующие им собственные векторы позволили вычислить частотно-зависимую поляризуемость КН, а через нее — непосредственно связанную с экспериментально измеренными величинами диэлектрическую функцию композитного материала, состоящего из диэлектрической матрицы с внедренными в нее полупроводниковыми нанокристаллами. Мы показали, что при увеличении поперечного размера КН влияние эффектов размерного квантования на фононы становится все менее существенным, что отражается на форме спектральных зависимостей коэффициента поглощения: исчезает их резонансный характер, уступая место «классическому» виду, когда в спектрах проявляются максимум поглощения на частоте ω'_F и на частоте поперечного оптического фонона ω_{TO} . Сравнение расчетных результатов с экспериментальными позволило понять сложную структуру спектров в области полосы «остаточных лучей» образцов, содержащих нанокристаллы CdS удлиненной и приблизительно сферической формы, и ее связь с размером и доминирующей формой нанокристаллов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 06-02-16555, 06-02-08226 офи-а) и Европейского проекта «SEMINANO» (грант № STREP 505285-1).

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, John Wiley & Sons, Chichester (1999).

2. B. Jusserand, and M. Cardona, in *Nonlinear Optics of Random Media*, ed. by M. Cardona and G. Güntherodt, Springer-Verlag, Heidelberg (1989).
3. M. P. Chamberlain, C. Trallero-Giner, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **51**, 1680 (1995).
4. E. Menendez-Proupin, C. Trallero-Giner, and M. Cardona, *Phys. Stat. Sol. (b)* **199**, 81 (1997).
5. C. Trallero-Giner, F. Garcia-Moliner, V. R. Velasco, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **45**, 11944 (1992).
6. M. P. Chamberlain, M. Cardona, and B. K. Ridley, *Phys. Rev. B* **48**, 14356 (1993).
7. M. I. Vasilevskiy, *Phys. Rev. B* **66**, 195326 (2002).
8. S. N. Klimin, E. P. Pokatilov, and V. M. Fomin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **190**, 441 (1995).
9. H. Rücker, E. Molinari, and P. Lugli, *Phys. Rev. B* **44**, 3463 (1991).
10. T. D. Krauss, F. W. Wise, and D. B. Tanner, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1376 (1996).
11. C. Trallero-Giner, A. Debernardi, M. Cardona, E. Menendez-Proupin, and A. I. Ekimov, *Phys. Rev. B* **57**, 4664 (1998).
12. A. V. Fedorov, A. V. Baranov, and K. Inoue, *Phys. Rev. B* **56**, 7491 (1997).
13. M. I. Vasilevskiy, A. G. Rolo, M. V. Artemyev, S. A. Filonovich, M. J. M. Gomes, and Y. P. Rakovich, *Phys. Stat. Sol. (b)* **224**, 599 (2001).
14. A. I. Belogorokhov, and L. I. Belogorokhova, *Phys. Sol. St.* **43**, 1693 (2001).
15. M. I. Vasilevskiy, A. G. Rolo, M. J. M. Gomes, O. V. Vikhrova, and C. Ricolleau, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 3491 (2001).
16. G. D. Mahan, R. Gupta, O. Xiong, C. K. Adu, and P. C. Eklund, *Phys. Rev. B* **68**, 073402 (2003).
17. J. C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* **203**, 385 (1904).
18. M. I. Vasilevskiy, *Phys. Stat. Sol. (b)* **219**, 197 (2000).
19. С. А. Гаврилов, Д. А. Кравченко, *Изв. вузов, Электроника* **4**, 37 (2003).
20. В. С. Днепровский, С. А. Гаврилов, Е. А. Жуков, О. А. Шалыгина, В. Л. Лясковский, Е. А. Муляров, И. Масумото, *ЖЭТФ* **121**, 1362 (2002).
21. А. И. Белогорохов, С. А. Гаврилов, Л. И. Белогорохова, Д. А. Кравченко, С. П. Кобелева, *Материалы электронной техники* **4**, 65 (2003).