

# Гигантское комбинационное рассеяние света квантовыми точками CdS

А. Г. Милёхин<sup>1)</sup>, Л. Л. Свешникова, Т. А. Дуда, Н. В. Суровцев<sup>+</sup>, С. В. Адищев<sup>+</sup>, Д. Р. Т. Цан\*

*Институт физики полупроводников Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

<sup>+</sup>*Институт автоматизации и электротехники Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

*\*Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz, D–09107 Chemnitz, Germany*

Поступила в редакцию 30 июля 2008 г.

После переработки 11 сентября 2008 г.

Исследовано комбинационное рассеяние света в наноструктурах с квантовыми точками CdS, сформированными с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт. В спектрах комбинационного рассеяния как свободностоящих квантовых точек CdS, так и распределенных в органической матрице, обнаружены особенности, обусловленные продольными оптическими фононами квантовых точек. Экспериментально обнаружено гигантское комбинационное рассеяние света наноструктурами с квантовыми точками CdS, покрытыми пленкой кластеров серебра. При нанесении кластеров серебра на поверхность наноструктур наблюдается резкое усиление интенсивности комбинационного рассеяния оптическими фононами в квантовых точках (в сорок раз). Показано, что зависимость гигантского комбинационного рассеяния света от энергии возбуждения имеет резонансный характер с максимумом при значении энергии, соответствующем максимальному значению коэффициента поглощения кластеров Ag.

PACS: 63.22.Kn, 78.30.Fs, 78.67.Hc

Гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) состоит в значительном увеличении (до  $10^6$  раз) эффективного сечения рассеяния молекул, адсорбированных на шероховатой поверхности некоторых металлов, либо их кластеров и обусловлено увеличением локального электромагнитного поля вблизи поверхности, в частности вследствие локальных резонансов и поверхностных плазмонов [1, 2]. ГКР традиционно используется преимущественно для изучения колебательных мод органических и биологических материалов [1, 2]. Развитие техники ГКР позволило наблюдать комбинационное рассеяние малыми объемами таких материалов вплоть до одиночной молекулы [3]. Относительно недавно ГКР было успешно применено и для изучения колебательных мод ряда неорганических объемных материалов [4, 5] и полупроводниковых наноструктур [6–8]. Так, усиление комбинационного рассеяния (КР) оптическими фононами наблюдалось на островковых алмазных пленках [6], пленках GaN [7, 8] при нанесении кластеров Ag на поверхность структур в высоковакуумной камере. Сообщалось и об усилении интенсивности КР интерфейсными фононами в наноклоннах и нановискерах GaN [8]. Однако авторам не известны публикации о наблюдении ГКР в полупроводниковых структурах с

квантовыми точками (КТ). Вместе с тем, малый пространственный объем квантовых точек и, как следствие, малое сечение рассеяния и, соответственно, низкий уровень сигнала квантового рассеяния света (КРС) диктуют поиск новых методов и подходов для изучения фононного спектра КТ.

В данной работе представлены результаты изучения ГКР в структурах с КТ CdS, позволяющие в значительной мере преодолеть указанные трудности.

Исследованные структуры были сформированы с помощью технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Для этого на подложки Si, покрытые слоем золота Au толщиной 100 нм, наносили ЛБ пленки бегената кадмия, содержащие 440, 30, 10 монослоев (МС). Для изучения спектров поглощения структуры наносились на кварцевую подложку. Образование нанокристаллов CdS, распределенных в пленке бегеновой кислоты, происходило в результате реакции сульфидирования пленок бегената кадмия газообразным сероводородом. Подробно методика получения кластеров CdS и кинетика сульфидирования пленок бегената кадмия описаны в работе [9]. На следующем этапе структуры отжигали в вакууме при температуре 200 °С для удаления органической матрицы и получения свободностоящих КТ CdS.

Нанокристаллы серебра на поверхности пленки с КТ CdS также были получены по технологии ЛБ. Для

<sup>1)</sup>e-mail: milekhin@thermo.isp.nsc.ru

этого на пленку, содержащую КТ CdS, наносили ЛБ пленку бегеновой кислоты толщиной 80 нм. Бегенат серебра получали по реакции обмена бегеновой кислоты с азотнокислым серебром. Для получения кластеров серебра всю структуру, содержащую CdS и бегенат серебра, отжигали в вакууме при температуре 200 °С.

Степень перехода бегената кадмия в бегеновую кислоту при сульфидировании и бегеновой кислоты в бегенат серебра, как и процесс термического разложения бегеновой кислоты и бегената серебра, контролировались методом ИК спектроскопии.

В результате на поверхности Au были сформированы свободностоящие квантовые точки CdS, покрытые пленкой кластеров серебра.

Спектры КРС в геометрии обратного рассеяния  $z(x, -)z$  были записаны при температуре 300 К с помощью трехрешеточного спектрометра TriVista 777. Линии Ar<sup>+</sup> и твердотельного лазера с длинами волн в диапазоне 458–532 нм были использованы для возбуждения. Лазерный пучок фокусировался на поверхность образца в полосу 10 × 0.2 мм<sup>2</sup> цилиндрической линзой для избежания перегрева образца. Спектральное разрешение составляло не менее 3 см<sup>-1</sup> во всем спектральном диапазоне.

Спектры поглощения были записаны с использованием УФ спектрометра Spexord M-40 в диапазоне длин волн 250–800 нм со спектральным разрешением 10 см<sup>-1</sup>.

Для характеристики исследуемых образцов и определения их структурных параметров использовалась электронная микроскопия высокого разрешения на пропускание. Как было показано ранее [10], изображения поперечного среза указывают на сферическую форму КТ диаметром порядка (3 ± 1) нм.

На рис.1 представлены спектры КРС структур с КТ CdS, измеренные в диапазоне частот оптических фононов в геометрии рассеяния  $z(x, -)z$  на длинах волн возбуждающего лазера  $\lambda_L=488$  и 476 нм. Как видно из рисунка, в спектре КР образца со свободностоящими КТ CdS, сформированными в результате отжига пленки ЛБ толщиной 440 нм, наблюдается слабый пик КР вблизи 300 см<sup>-1</sup> (кривые 1 и 7). Эта линия обусловлена LO фононами, локализованными в квантовых точках CdS [10]. Заметим, что пик той же частоты и интенсивности наблюдается и в образце до отжига (кривая 6 на вставке к рис.1), что свидетельствует о том, что матрица ЛБ пленки не оказывает влияния на оптические фононы в КТ. В образцах с меньшей толщиной ЛБ пленки при отсутствии металлических кластеров сколько-нибудь за-

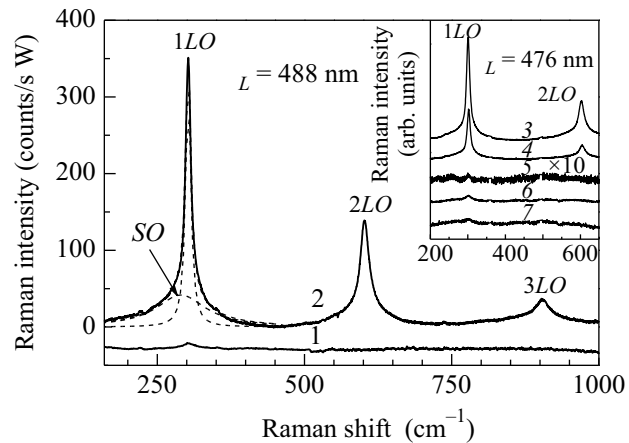


Рис.1. Экспериментальные спектры квантового рассеяния света (КРС) структур с КТ CdS, измеренные в геометрии рассеяния  $z(x, -)z$  при длине волны возбуждающего света 488 и 476 нм. Спектры КРС структуры, полученные после отжига ЛБ пленки толщиной 440 нм с КТ CdS до и после нанесения кластеров Ag, показаны кривыми 1 и 2 соответственно. Результат разложения спектра в области частот оптических фононов CdS двумя лоренциановскими кривыми, соответствующими линиям поверхностных и LO фононов, показан штриховыми линиями. На вставке к рисунку показаны спектры ГР структур с пленкой ЛБ толщиной: 3 – 440 нм, 4 – 30 нм, и 5 – 10 нм. Спектры КРС структуры с ЛБ пленкой толщиной 440 нм с КТ CdS в органической матрице и после ее удаления показаны кривыми 6 и 7 соответственно. Для простоты восприятия спектры эквидистантно сдвинуты по шкале интенсивности

метный сигнал в диапазоне 200–1000 см<sup>-1</sup> не наблюдался.

Интенсивность этого пика возрастает в 40 раз при нанесении кластеров серебра на поверхность свободностоящих КТ (кривые 2 рис.1), что свидетельствует о наблюдении ГР света. Увеличение интенсивности КР оптическими фононами наблюдалось и на других длинах волн возбуждения (для  $\lambda_L=476$  нм – кривые 7 и 3). Насколько известно авторам, это первое наблюдение гигантского КР в структурах с квантовыми точками.

Как видно из рис.1, пик вблизи 300 см<sup>-1</sup> асимметричен и обнаруживает низкочастотное плечо. Наилучшая подгонка спектра в области частот оптических фононов CdS достигается двумя лоренциановскими кривыми при 302 и 290 см<sup>-1</sup>. Первая, наиболее интенсивная мода, обусловлена проявлением в спектрах LO фононов, локализованных в КТ. Частота второй моды (290 см<sup>-1</sup>) находится между значениями TO (237 см<sup>-1</sup>) и LO фононов в CdS (303 см<sup>-1</sup>), а полуширина линии на полувысоте составляет око-

ло  $50 \text{ см}^{-1}$ . Такие параметры характерны для моды поверхностных оптических ( $SO$ ) фононов, подробно изучавшихся ранее методом КРС в квантовых точках  $\text{CdS}$  и  $\text{CdS-CdSe}$  [11–13]. Частоты  $SO$  фононов, наблюдаемых в эксперименте, хорошо описываются в рамках модели диэлектрического континуума в приближении КТ сферической формы [14].

Кроме интенсивного пика, при  $300 \text{ см}^{-1}$  проявляются пики обертонов  $LO$  фононов первого и второго порядка ( $2LO$  и  $3LO$ ) с уменьшающейся интенсивностью на удвоенной и утроенной частоте  $LO$  фонона (при  $600$  и  $900 \text{ см}^{-1}$  соответственно).

ГКР оптическими фононами позволило наблюдать линии  $LO$  фононов, локализованных в КТ  $\text{CdS}$ , в структурах со свободностоящими КТ, сформированными в результате отжига пленки ЛБ существенно меньшей толщины  $30$  и  $10 \text{ МС}$  (кривые 4 и 5 на вставке к рис.1). Как видно из рисунка, интенсивность КР уменьшается непропорционально с уменьшением толщины ЛБ пленки. При уменьшении толщины с  $440$  до  $30 \text{ МС}$  интенсивность сигнала КР уменьшается лишь вдвое, а при дальнейшем уменьшении до  $10 \text{ МС}$  уменьшается еще приблизительно в  $50$  раз.

Такое поведение интенсивности ГКР обусловлено различным заполнением поверхности квантовыми точками и кластерами серебра. Так, ГКР оптическими фононами КТ максимально для структуры с ЛБ пленкой наибольшей толщины ( $440 \text{ МС}$ ). После отжига такой структуры на поверхности подложки образуется сплошной слой КТ  $\text{CdS}$  номинальной толщины более  $10 \text{ нм}$ . Заметим, что ГКР оптическими фононами максимально для КТ, имеющих непосредственный контакт с кластерами металла, поэтому сигнал ГКР не должен существенно зависеть от толщины сплошной пленки с КТ.

Однако для структуры с толщиной ЛБ пленки  $30 \text{ МС}$  плотность КТ  $\text{CdS}$  оказывается достаточно низкой ( $10^{11} \text{ см}^{-2}$ ), а КТ не образуют сплошной слой. Слой кластеров серебра также не является сплошным. Это приводит к тому, что резко уменьшается количество КТ  $\text{CdS}$ , имеющих непосредственный контакт с металлическими кластерами и, как следствие, скачкообразно падает сигнал ГКР (кривые 3 и 5 на рис.1).

Зависимость интенсивности ГКР оптическими фононами КТ  $\text{CdS}$  (в присутствии кластеров  $\text{Ag}$ ), нормированная на интенсивность КРС КТ  $\text{CdS}$  (в отсутствие кластеров  $\text{Ag}$ ), от длины волны возбуждения имеет резонансный характер и приведена на рис.2. Как видно из рисунка, максимум этой зависимости соответствует максимуму поглощения на поверхностных плазмонах кластеров  $\text{Ag}$ , что является характерной особенностью ГКР. Не-

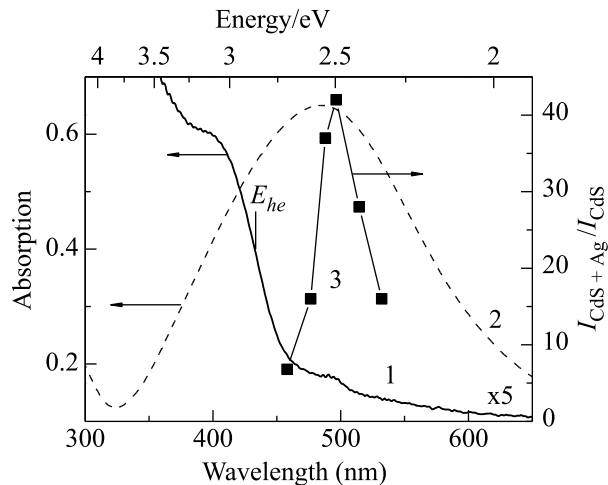


Рис.2. Экспериментальные спектры поглощения структуры: 1 – полученной после отжига ЛБ пленки толщиной  $440 \text{ МС}$  с КТ  $\text{CdS}$  (со свободностоящими КТ  $\text{CdS}$ ), 2 – с серебряными кластерами, без КТ  $\text{CdS}$ . 3 – Зависимость интенсивности ГКР оптическими фононами КТ  $\text{CdS}$  (в присутствии кластеров  $\text{Ag}$ ), нормированная на интенсивность КРС КТ  $\text{CdS}$  (в отсутствие кластеров  $\text{Ag}$ ), от длины волны возбуждения. Вертикальной линией показано значение энергии межзонных переходов в КТ  $\text{CdS}$   $E_{he}$

большой сдвиг максимума зависимости  $I_{\text{CdS+Ag}}/I_{\text{CdS}}$  в сторону больших длин волн обусловлен резонансным увеличением  $I_{\text{CdS}}$  при приближении к энергии межзонных переходов  $E_{he}$ . Действительно, поскольку энергия межзонных переходов  $E_{he}$ , определенная по краю поглощения (рис.2), составляет величину  $2.85 \pm 0.05 \text{ эВ}$ , то при достижении энергии возбуждения лазера этой величины ожидается резонансное увеличение сигнала КРС оптическими фононами в КТ и, как следствие, уменьшение величины  $I_{\text{CdS+Ag}}/I_{\text{CdS}}$ .

Следует отметить, что реальное усиление сигнала КР может значительно превышать величину в  $40$  раз, поскольку ГКР преимущественно определяется короткодействующими механизмами, когда расстояние между кластером металла и рассеивающим объектом составляет менее  $10 \text{ нм}$  [2].

Таким образом, в структурах с квантовыми точками  $\text{CdS}$ , сформированными по технологии Ленгмюра–Блоджетт, обнаружено гигантское комбинационное рассеяние света оптическими фононами, локализованными в квантовых точках.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 08-02-90441 Укр а) и Интеграционного проекта СО РАН N. 50.

- 
1. Гигантское комбинационное рассеяние, под ред. Р. Ченга и Т. Фуртака, М.: Мир, 1984.
  2. И. Р. Набиев, Р. Г. Ефремов, Г. Д. Чуманов, Успехи физических наук **154**, 459 (1988).
  3. К. Кнепп, Y. Wang, H. Kneipp et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 1667 (1997).
  4. N. Hayazawa, M. Motohashi, Y. Saito, and S. Kawata, Appl. Phys. Lett. **86**, 263114 (2005).
  5. A. Ilie, C. Durkan, W. I. Milne, and M. E. Welland, Phys. Rev. B **66**, 045412 (2002).
  6. M. Roy, V. C. George, A. K. Dua et al., Diamond Relat. Mater. **11**, 1858 (2002).
  7. V. Bessolov, E. Konenkova, Y. Zhilyaev et al., Appl. Surf. Sci. **235**, 274 (2004).
  8. A. G. Milekhin, R. J. Meijers, T. Richter et al., J. Phys.: Condens. Matter **18**, 5825 (2006).
  9. С. М. Репинский, Л. Л. Свешникова, Ю. И. Хапов, ЖФХ **72**, 825 (1998).
  10. А. Г. Милёхин, Л. Л. Свешникова, С. М. Репинский и др., ФТТ **10**, 1884 (2002).
  11. A. Milekhin, M. Friedrich, D. R. T. Zahn et al., Appl. Phys. A **69**, 97 (1999).
  12. A. Mlayah, A. M. Brugman, R. Cartes et al., Solid State Comm. **90**, 567 (1994).
  13. Yu. M. Azhniuk, A. G. Milekhin, A. V. Gomonnai et al., J. Phys.: Condens. Matter **16**, 9069 (2004).
  14. R. Ruppin and R. Englman, Rep. Prog. Phys. **33**, 149 (1970).