

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт им. П.Н. Лебедева

Российской академии наук

На правах рукописи

Пляшечник Ольга Сергеевна

**Комбинационное рассеяние света и «горячая» люминесценция в
наноструктурах на основе полупроводников A_2B_6 и
алмазоподобных структурах.**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

к.ф.-м.н. Мельник Николай Николаевич

Москва - 2013

Оглавление.

| | |
|--|-----------|
| Введение. | 4 |
| Глава 1. Литературный обзор | 13 |
| 1.1. Исследование структур пониженной размерности | 13 |
| 1.2. Комбинационное рассеяние света | 19 |
| 1.3. «Горячая» люминесценция | 23 |
| Глава 2. Экспериментальная часть | 25 |
| 2.1. Установка для получения спектров КР и люминесценции | 25 |
| 2.2. Термостойлик THMSG600 | 28 |
| 2.3. Исследуемые образцы | 31 |
| 2.3.1. Полупроводники A_2B_6 : физические свойства, люминесценция | 31 |
| 2.3.3. Изготовление нанопроволок (A_2B_6) | 37 |
| 2.2.4. Алмазоподобные структуры | 40 |
| Глава 3. Спектральные свойства нанопроволок на основе полупроводников A_2B_6 | 43 |
| 3.1. Спектры «горячей» люминесценции нанопроволок ZnSe, ZnTe, ZnO | 44 |
| 3.2. Краевая люминесценция нанопроволок ZnSe, ZnTe | 58 |
| 3.3. Стоксовая и антистоксовая области спектра «горячей» люминесценции нанопроволок ZnTe | 59 |
| 3.4. Сдвиг частоты nLO-фонона в спектрах «горячей» люминесценции нанопроволок ZnSe, ZnTe | 64 |
| 3.5. Спектры «горячей» люминесценции коллоидных частиц CdSSe | 68 |

| | |
|--|------------|
| Выводы к главе 3 | 74 |
| Глава 4. Релаксация возбуждений в полупроводниковых структурах в условиях взаимодействия | 75 |
| 4.1. Применение каскадной модели рассеяния возбужденных электронов для спектров сверхрешеток AlAs-GaAs | 75 |
| 4.2. Применение каскадной модели рассеяния возбужденных электронов для спектров нанопроволок ZnMgTe | 79 |
| 4.3. Применение каскадной модели рассеяния возбужденных электронов для спектров нанопроволок ZnMnTe | 83 |
| 4.4. Анализ релаксации возбуждающего излучения в спектрах нанопроволок ядро/оболочка ZnTe/ZnSe | 86 |
| Выводы к главе 4 | 89 |
| Глава 5. Проявление взаимодействия в алмазоподобных структурах | |
| 5.1. Люминесценция наноалмазов с физически адсорбированными белковыми молекулами на поверхности | 91 |
| 5.2. Спектры КРС исследуемых образцов | 93 |
| 5.3. Люминесценция алмазоподобных с физически адсорбированными белковыми молекулами на поверхности | 98 |
| 5.4. Температурный анализ спектров люминесценции наноалмазов с физически адсорбированными белковыми молекулами | 101 |
| Выводы к главе 5 | 102 |
| Заключение | 103 |
| Список цитированной литературы | 105 |
| Список работ автора по теме диссертации | 110 |

Введение.

Актуальность темы

Нанотехнологии являются одним из приоритетных направлений развития науки и техники. Для дальнейшего развития техники необходимо создавать и исследовать новые материалы и низкоразмерные структуры, в том числе, на полупроводниковой основе, обладающие заранее заданными свойствами. По этой причине изучение физических процессов, протекающих в полупроводниковых наноструктурах, является актуальной проблемой как на научном, так и в прикладном плане.

При переходе от массивного кристалла к наноразмерным объектам важную роль начинают играть квантовые эффекты, увеличивается влияние поверхности, возрастает роль ближайшего окружения. В реальных структурах нанобъекты всегда окружены материалом со свойствами, отличными от свойств материала нанобъекта. В целом ряде случаев это окружение оказывает существенное влияние на свойства нанобъектов, в частности, на процессы переноса и релаксации возбуждений в наноструктурах. При этом существует достаточно широкий круг еще не решенных задач, связанных с взаимодействием наноразмерных объектов с ближайшим окружением. Решению некоторых из них и посвящена данная диссертационная работа, в которой исследованы свойства и поведение системы неравновесных носителей заряда в оптически возбужденных наноструктурах на основе полупроводников A_2B_6 и алмазоподобных структурах.

Задачи настоящей работы были поставлены с учетом некоторых результатов, полученных в предшествовавших исследованиях различных авторов. Так, изучение структур с квантовыми ямами (КЯ) на основе полярных полупроводников ($ZnSe/ZnCdSe$) показало, что при внутриямном фотовозбуждении (свет поглощается в квантовой яме $ZnCdSe$) в спектрах

люминесценции присутствуют фононные повторения, отвечающие LO-фононам как материала ямы, так и материала барьера [1]. В короткопериодных сверхрешетках полярных полупроводников (AlAs-GaAs) обнаружена миграция неравновесных электронно-дырочных пар между слоями чередующихся полупроводников [2]. Спектры резонансного комбинационного рассеяния света (КРС) таких структур отражают влияние материалов сверхрешетки на релаксацию электронно-дырочных пар: в спектрах КРС присутствуют линии как обертонов, так и составных тонов частот продольных колебаний GaAs и AlAs.

Исследования углеродных структур, синтезированных различными способами, показали, что существуют углеродные наночастицы, обладающие фотолюминесценцией (ФЛ) в видимой области спектра, в которых поглощение света осуществляется «графитоподобным» ядром, а излучение – поверхностной областью наночастицы, представляющей собой «алмазоподобную» оболочку [3,4]. В пористых полупроводниках возникновение ФЛ достаточно хорошо описывается с помощью аналогичного механизма [5]. Примером другой системы, где наличие ближайшего окружения влияет на оптические свойства изучаемых структур, является система «наноалмаз + биологическая молекула». В работе [6] исследовались наноалмазы, на которые наносились молекулы лизоцима. Наличие молекул лизоцима на поверхности наноалмаза изменяло спектр ФЛ наноалмаза, хотя эти структуры были получены в результате физической адсорбции молекул лизоцима. Было показано, что графитизированные частицы, имеющиеся на поверхности наноалмаза, способствуют передаче возбуждений между молекулами лизоцима и наноалмазом.

Предварительные исследования, выполненные нашей группой в ФИАН, показали, что для нанообъектов различной природы и размерности при поглощении света нанообъектом рекомбинация электронов и дырок с

испусканием фотонов может происходить как в самом нанобъекте, так и в его ближайшем окружении вследствие переноса возбуждений.

В представленной диссертационной работе исследовались процессы переноса возбуждений между различными нанобъектами. В качестве объектов исследования были выбраны нанобъекты на основе полупроводников A_2B_6 (нанопроволоки, квантовые точки), алмазоподобные массивные подложки, наноалмазы. Изучены оптические спектры образцов, процессы переноса возбуждений от нанобъектов в ближайшее окружение, а также влияние параметров материала ближайшего окружения на оптические свойства структур. Основными методами исследования служили: комбинационное рассеяние света (КРС), фотолюминесценция, «горячая» люминесценция, которая для полярных полупроводников является более эффективным инструментом, чем КРС [7].

Основные цели и задачи диссертации

Целью данной работы являлось изучение процессов переноса возбуждений в структурах с квантовыми точками и квантовыми проволоками на основе полупроводниковых соединений A_2B_6 и их твердых растворов, а также в углеродных структурах методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотолюминесценции и «горячей» люминесценции; исследование влияния ближайшего окружения нанобъектов на их оптические спектры и релаксацию возбуждений.

Поставленная цель включает в себя несколько задач:

1. Исследование спектральных свойств полупроводниковых наноструктур (нанопроволоки различного диаметра от 10 до 150 нм, квантовые точки на основе полупроводников A_2B_6 , полученные методами коллоидной химии, алмазоподобные структуры), в том числе структур с различным окружением нанобъектов, в которых окружение влияет на релаксацию возбуждений.

2. Изучение релаксации фотовозбужденных электронов в нанопроволоках из тройных соединений элементов II и VI групп (ZnMnTe, ZnMgTe).
3. Исследование влияния ближайшего окружения на релаксацию возбуждений с использованием спектров ФЛ и КРС нанопроволок ядро-оболочка (core-shell) из материалов на основе полярных полупроводников A_2B_6 (ZnSe/ZnTe, ZnSe/ZnO), а также подложек с алмазоподобной пленкой и физически адсорбированными на нее белковыми молекулами.
4. Изучение влияния температуры на спектральные и электронные свойства исследуемых полупроводниковых наноструктур, а также на процессы релаксации неравновесных носителей заряда в этих наноструктурах.

Научная новизна работы

Показано, что при возбуждении вдали от резонанса соотношение интенсивностей стоксовых и антистоксовых LO-фононных повторений в спектрах «горячей» люминесценции описывается классическим выражением для отношения интенсивностей стоксовых и антистоксовых компонент в спектрах КРС.

Обнаружено, что распределение интенсивностей LO-фононных повторений в спектрах «горячей» люминесценции нанопроволок на основе твердых растворов полупроводников A_2B_6 может описываться статистическим подходом.

Показано, что в спектрах люминесценции нанопроволок на основе полупроводников A_2B_6 сдвиг частоты nLO-фононного повторения изменяется с номером n, что объясняется взаимодействием с темновыми носителями заряда.

На примере нанопроволок ядро/оболочка (ZnTe/ZnSe) экспериментально продемонстрировано изменение оптических свойств нанопроволок вследствие влияния ближайшего окружения.

Обнаружено изменение спектра фотолюминесценции массивных алмазоподобных пленок при физической адсорбции биологических молекул (лизоцим, гемоглобин). Выявлена зависимость изменения формы спектров ФЛ наноалмазов от типа биологических молекул и показано, что температура слабо влияет на эти изменения.

Научная и практическая значимость работы

В нанопроволоках и квантовых точках на основе полупроводников A_2B_6 изучено поведение LO-фононных повторений в спектрах «горячей» люминесценции: обнаружены перераспределение интенсивностей LO-фононных повторений и сдвиг частоты LO-фононов, испускаемых при рекомбинации носителей заряда с излучением фотонов в области частот краевой люминесценции, проанализированы отношения интенсивностей антистоксовой и стоксовой частей спектра для нанопроволок. Обнаружено уширение LO-компонент спектра КРС и изменение частоты продольных колебаний при переходе от массивного кристалла к квантовым точкам размером меньшим 2 нм.

В нанопроволоках ядро-оболочка на основе полупроводников A_2B_6 и алмазоподобных пленках с физически адсорбированными на поверхности пленки биологическими молекулами экспериментально изучено влияние ближайшего окружения на свойства изучаемого объекта, проявляющееся в изменении спектров люминесценции последнего. В структурах с нанопроволоками ядро-оболочка обнаружена передача части энергии возбуждения ядра в оболочку. Обнаружено изменение формы спектров ФЛ алмазоподобных пленок при физической адсорбции на поверхность пленки биологических молекул, происходящее вследствие переноса части энергии

возбуждающего излучения к биологическим молекулам (ближайшее окружение алмазоподобной пленки) и ее последующего поглощения. Оценена энергия, поглощенная молекулой.

Результаты работы вносят вклад в понимание механизмов релаксации фотовозбуждений в наноструктурах с отмеченными выше свойствами и могут быть полезны при разработке оптоэлектронных структур. Эксперименты, связанные с биологическими молекулами, говорят о перспективности дальнейшего развития этого направления и возможности использования данных результатов для разработки сенсоров биологических молекул.

Положения, выносимые на защиту

1. Перераспределение интенсивностей LO-фоонных повторений в нанопроволоках на основе A_2B_6 обусловлено сдвигом краев зон, связанным с квантово-размерным эффектом.
2. При внерезонансном возбуждении отношение интенсивностей антистоксовых и стоксовых линий в спектре «горячей» люминесценции описывается формулой для отношения интенсивностей этих компонент в спектрах спонтанного комбинационного рассеяния света.
3. В спектрах люминесценции нанопроволок частоты фоонных повторений при их наложении на полосу краевого излучения претерпевают сдвиг, величина которого зависит от номера фоонного повторения. Этот эффект объяснен взаимодействием продольных фоонов с темновыми носителями заряда.
4. При уменьшении диаметра коллоидных наночастиц CdSSe до 2 нм линии, соответствующие продольным оптическим фоонам в спектре резонансного КРС, начинают уширяться и сдвигаться в

низкочастотную область, что объясняется увеличением доли поверхностных атомов.

5. Предложенная вероятностная модель, позволяющая рассчитать распределение интенсивностей ЛО-фононных повторений, адекватно описывает экспериментальные данные по «горячей» люминесценции в нанопроволоках и сверхрешетках.
6. В спектрах вторичного излучения нанопроволок ядро/оболочка (ZnTe/ZnSe) интенсивность линий, соответствующих продольным оптическим фононам как ядра, так и оболочки существенно выше, чем в безоболочечных нанопроволоках на основе ZnTe или ZnSe. Это указывает на перенос фотовозбужденных электронов между ядром и оболочкой.
7. Характер изменения формы спектров фотолюминесценции алмазоподобных пленок и наноалмазов при физической адсорбции биологических молекул является отличительным признаком конкретной биологической молекулы.

Основное содержание работы.

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследований, показана научная новизна и практическая значимость, сформулированы цели и задачи работы, представлены сведения о структуре и содержании работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 представляет собой литературный обзор по теме исследования. В данной главе упоминаются работы, посвященные исследованию структур пониженной размерности, в том числе структур, где туннелирование волновой функции возбужденных электронов в материал ближайшего окружения оказывает влияние на оптические свойства исследуемой

структуры. Описаны используемые в работе методы исследования: комбинационное рассеяние света, «горячая» люминесценция.

В **главе 2** приводятся сведения о экспериментальных установках и исследуемых образцах. Говорится о физических свойствах полупроводников на основе A_2B_6 , а также алмазных структур. Описывается способ роста структур.

Глава 3 является обзором общих экспериментальных результатов, полученных при исследовании структур на основе полупроводников A_2B_6 (нанопроволоки ZnTe, ZnSe, ZnO, квантовые точки CdSSe, полученные методами коллоидной химии). Показаны экспериментально обнаруженный квантово-размерный эффект, проявляющийся в изменении ширины запрещенной зоны, сдвиг частоты nLO-фонона при попадании в область частот краевой люминесценции, произведено сравнение стоксовой и антистоксовой областей спектра вторичного излучения нанопроволок ZnTe, сделано заключение о применимости формулы соотношения интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент в процессе КРС для случая «горячей» люминесценции в областях, далеких от резонанса. При исследовании коллоидных частиц размером меньше 2 нм экспериментальные спектры показывают сдвиг и уширение характерных пиков, объяснение которых также приведено в конце главы 3.

Глава 4 посвящена передаче возбуждений в полупроводниковых структурах в условиях взаимодействия. В ней анализируются спектры вторичного излучения нанопроволок твердых растворов ZnMnTe, ZnMgTe с помощью каскадной модели процесса «горячей» люминесценции в рамках которой можно анализировать соотношение интенсивностей LO-фононных пиков. При исследовании нанопроволок ядро/оболочка ZnTe/ZnSe обнаружено влияние туннелирования волновых функций возбужденных электронов на спектр вторичного излучения.

В **главе 5** представлены экспериментальные результаты, полученные для алмазоподобных структур. Показано, что на алмазоподобных пленках наличие физически адсорбированной биологической молекулы на поверхности изменяет форму фотолюминесцентного пика алмазоподобной пленки. Экспериментальные данные, полученные на наноалмазах, подтверждают наличие сдвига фотолюминесцентного пика, его зависимость от типа биологической молекулы и слабую зависимость от температуры.

В **Заключении** представлены основные результаты, полученные в работе.

Глава 1.

Спектральные свойства полупроводниковых структур пониженной размерности (обзор литературы).

1.1. Исследование структур пониженной размерности.

Создание материалов пониженной размерности на основе полупроводников может решать вопросы управления фундаментальными параметрами в полупроводниковых кристаллах и приборах: шириной запрещенной зоны, эффективными массами носителей заряда и их подвижностями и т.д. Исследование релаксации носителей заряда, когда размер изучаемых объектов сравним с Боровским радиусом электрона, дает важную информацию о механизме процесса. Знание этого необходимо при разработке новых приборов на базе объектов квантовой природы. В течение нескольких десятилетий в середине 20 в. активно шла разработка и исследование гетероструктур и создание на их основе оптоэлектронных приборов: лазеров, светоизлучающих диодов, элементов солнечных батарей, транзисторов, преобразователей света и т. д. В 1970-е начинается изготовление и исследование сверхрешеток. Экспериментально продемонстрированы новые физические свойства гетероструктур с квантовыми ямами – обнаружено резонансное туннелирование [8]. Резонансное туннелирование влекло за собой возможность применения в быстродействующей электронике. В 1980-е годы успех в создании и исследовании двумерных гетероструктур с квантовыми ямами повлек за собой создание и исследование структур с еще меньшей размерностью – квантовых проволок [9]. В отличие от квантовых ям, где носители заряда ограничены в направлении, перпендикулярном слоям и могут двигаться

свободно только в плоскости слоя, в квантовых проволоках носители заряда ограничены в двух направлениях и могут свободно перемещаться только вдоль оси проволоки. При этом происходит модификация электронных свойств вещества – носители заряда могут принимать только определенные значения энергии. Нанопроволоки могут стать ключевыми компонентами нано- и оптоэлектроники или выступать в роли сенсоров. Первые упоминания об изготовлении нанопроволок относятся к концу 1950-х. Тогда Treuting и Arnold сообщили об успешном синтезе $\langle 111 \rangle$ ориентированных Si вискерсов [10]. Термин «вискерсы» широко использовался в то время, когда речь шла о нитевидных кристаллах. В настоящее время термин «вискерсы» практически исчез. Вместо этого сейчас широко применяется термин «нанопроволоки» или «квантовые проволоки», чтобы подчеркнуть квантовую природу происходящих в них процессах. Дальнейшее понижение размерности приводит к возникновению квантовых точек, исследование и синтез которых ведется с 80-х годов 20 в. Сейчас идет исследование квантовых точек с целью их использования для изготовления LED, лазерных диодов, биомаркеров для визуализации в медицине.

В классической механике частица колеблется между стенками ямы при любом значении энергии. Область вне ямы недостижима. В квантовой механике имеется конечная вероятность того, что частица находится снаружи и для всякого конечного интервала вне ямы эта вероятность убывает экспоненциально. Если же в веществе вне ямы будет существовать механизм взаимодействия с частицей (электроном), то возможно участие этого вещества в процессе релаксации электронов, возбужденных в квантовой яме.

Отличительной особенностью структур с пониженной размерностью (сверхрешетки, нанопроволоки, квантовые точки) является их размер, сравнимый с боровским радиусом, следовательно, данные системы могут взаимодействовать с окружением. В нанопроволоках, квантовых точках типа ядро-оболочка, сверхрешетках могут обнаруживаться эффекты

туннелирования, связанные с тем, что материалы ямы и барьера находятся в тесном контакте. Поэтому нам представляется важным вопрос взаимодействия изучаемых структур с их ближайшим окружением.

В статье [2] экспериментально исследовались спектры резонансного комбинационного рассеяния света (РКРС) короткопериодных сверхрешеток GaAs-AlAs и были зарегистрированы процессы РКРС до 4 порядка. Результаты были проанализированы с учетом эффектов туннелирования электронных возбуждений в таких системах. На спектрах РКРС исследованных сверхрешеток наблюдались резонансно усиленные линии продольных фононов как материала GaAs, так и материала AlAs, хотя энергия возбуждения являлась резонансной для GaAs. Полученные экспериментальные данные обусловлены процессами туннелирования электронных возбуждений в область барьера: возбуждаемая электронно-дырочная пара с определенной вероятностью находится как в слоях GaAs, так и в слоях AlAs, и процесс термализации может осуществляться с возбуждением LO-фононов как в GaAs, так и в AlAs.

Далее, в работе [1] исследовались фотолюминесценция и комбинационное рассеяние света в MQW структурах. В спектрах рассеяния присутствовали линии, отвечающие краевой люминесценции ямы, а также LO-фононам барьера. Энергия использованного возбуждения находилась между энергией ширины запрещенной зоны барьера ZnSe и ямы ZnCdSe. Т.е. при данном возбуждении барьерные слои ZnSe прозрачны для возбуждающего излучения – электроны не могут быть возбуждены высоко в зону проводимости, и, соответственно, люминесценция наблюдаться не может. Однако в работе было показано, что в эксперименте наблюдаются LO-фононные повторения на частотах, лежащих в интервале $246\text{-}251\text{ см}^{-1}$, и они относятся к продольному фонону барьера ZnSe. Наблюдение LO-фононных повторений на частоте материала барьера может быть объяснено из предположения туннелирования волновой функции возбужденных

электронов ямы в барьер. Одним из результатов работы [1] является объяснение наблюдаемых LO-фононных повторений механизмом «горячей люминесценции» в материале барьера. Данный процесс происходит в 3 этапа:

(I) фотоны возбуждающего излучения поглощаются QW, этот процесс наиболее эффективен, если энергия возбуждения близка к краю зоны проводимости, соответствующей максимуму интенсивности полосы ФЛ.

(II) происходит обмен энергией между горячими электронами ямы и барьера благодаря тому, что толщина квантовой ямы близка к радиусу Бора электрона.

(III) далее происходит релаксация энергии электронов через последовательное взаимодействие с продольными оптическими фононами барьера, что приводит к излучению LO-фононных повторений на частоте продольного фонона ZnSe (барьера). Численные расчеты подтвердили реальное проникновение «хвостов» волновой функции возбужденных электронов ямы в материал барьера.

В работах [4,5] обнаружено существование наночастичек углерода, в которых сердцевина содержит «графитоподобные» атомы с sp^2 связями, а оболочка содержит «алмазоподобные» sp^3 связи. Характерной особенностью таких частиц является наличие фотолюминесценции в видимой области спектра. Аналогичный эффект наблюдался на пористом графите [3]. Пористое вещество создается при анодном травлении данного вещества в кристаллическом состоянии. Пористое вещество содержит наночастицы, ядро которых имеет структуру исходного кристаллического вещества. В работах [3,4,5] был предложен следующий механизм фотолюминесценции углеродных наночастиц: свет поглощается узкозонной углеродной (графитоподобной) частицей, содержащей sp^2 связи, возбуждение передается в ближайшее окружение частицы (алмазоподобное), которое содержит sp^3 связи, где и происходит фоторекомбинация возбуждения.

Подтверждение существования такого механизма было обнаружено при исследовании оптических свойств образцов природных алмазов, облученных ионами водорода и гелия [11]. Хорошо известно, что при облучении в алмазе возникают наночастицы графита. Данная система является примером наночастиц углерода со структурой графита, окруженных широкозонным барьером (алмаз). Обнаружено, что при малых дозах облучения интенсивность фотолюминесценции возрастает с ростом дозы облучения. Причем, форма полосы фотолюминесценции совпадает с формой полосы люминесценции исходного алмаза. Это можно понять, если предположить, что возникающие наночастицы углерода поглощают свет, а возбуждение передается в ближайшее окружение - монокристалл алмаза. Поэтому на начальном этапе облучения при увеличении дозы возникает большее количество наночастиц и, следовательно, фотолюминесценция становится интенсивнее. Проведенные эксперименты подтверждают наличие механизма релаксации фотовозбуждения наночастиц с участием вещества её ближайшего окружения.

Аналогичный механизм был предложен в работе [12] для объяснения фотолюминесценции пористых полупроводников. В работе так же предполагалось, что свет поглощается кристаллическим ядром, а затем возбуждение передается на поверхностные состояния, где и происходит люминесценция.

Работа [6] посвящена исследованию наноалмазов с физически адсорбированными на их поверхность биологическими молекулами (лизоцим). Наличие молекулы лизоцима на поверхности наноалмаза изменяло спектр фотолюминесценции наноалмаза, хотя между молекулами и наноалмазом происходила физическая адсорбция. В спектре люминесценции появлялась дополнительная полоса, сдвинутая в сторону меньших энергий. Был предложен следующий механизм, объясняющий наблюдаемые экспериментальные факты. Поверхность алмаза всегда содержит

графитоподобные наночастицы. Эти частицы поглощают квант света и рождается возбужденный электрон. Если размер этих частиц сравним с волновой функцией возбужденного электрона, то электрон может перейти в материал ближайшего окружения: в объем нанодиамаза или в биологическую молекулу. В случае туннелирования электрона в биологическую молекулу возможно поглощение части энергии электрона при совпадении его энергии с энергетическими уровнями молекулы. Далее электрон с меньшей энергией может туннелировать в нанодиамаз и релаксировать там с испусканием фотонов. Таким образом, на люминесцентных спектрах будет наблюдаться изменение формы и смещение люминесценции исследуемой системы: на люминесцентный пик нанодиамаза будет накладываться люминесцентный пик нанодиамаза меньшей энергии, полученный в результате релаксации электронов, нерадиационно отдавших часть своей энергии биологической молекуле. Энергия, соответствующая сдвигу люминесцентного пика характеризует энергетические уровни нанесенной биологической молекулы.

Таким образом, данная работа является продолжением направления исследований полупроводниковых соединений, в которых оптические свойства системы определяются с учетом взаимодействия объекта и его ближайшего окружения; туннелирования возбужденного электрона по всему массиву исследуемой структуры. Проведенные эксперименты подтверждают наличие механизма релаксации фотовозбужденных наночастиц с участием вещества ближайшего окружения. Поэтому целью данной работы было: исследовать оптические свойства нанобъектов (квантовые точки, квантовые проволоки на основе полупроводников A_2B_6 и их твердых растворов, углеродные структуры); исследовать влияние ближайшего окружения нанобъектов на их оптические свойства и релаксацию возбуждений во взаимодействующих нанобъектах.

1.2. Комбинационное рассеяние света.

В основе метода комбинационного рассеяния света лежит эффект неупругого рассеяния света. Если облучать среду (твердое тело, жидкость, газ) монохроматическим излучением, то в результате взаимодействия излучения и вещества в спектре рассеянного излучения может появиться дополнительное излучение с частотой $\omega_s = \omega_L \pm \Omega$, где ω_s - частота рассеянного излучения, ω_L - частота излучения возбуждающего лазера, Ω - собственная частота колебания исследуемой среды. В процессе рассеяния выполняются законы сохранения импульса и энергии. При приближении энергии возбуждающего излучения к энергии электронного перехода вещества происходит увеличение сечения рассеяния. Это так называемое резонансное комбинационное рассеяние света [7].

При микроскопическом подходе описания эффекта КРС рассматривается система: вещество + излучение. Электрон - фотонное и электрон-фононное взаимодействия считаются малыми и вводятся как возмущение. Тогда вероятность КР как трехэтапного процесса рассеяния будет отлична от нуля только в третьем порядке теории возмущений.

На рис.1.1 представлена диаграмма процесса однофононного и двухфононного рассеяния, для которых в качестве промежуточных состояний принимаются состояния электрон-дырочных пар.

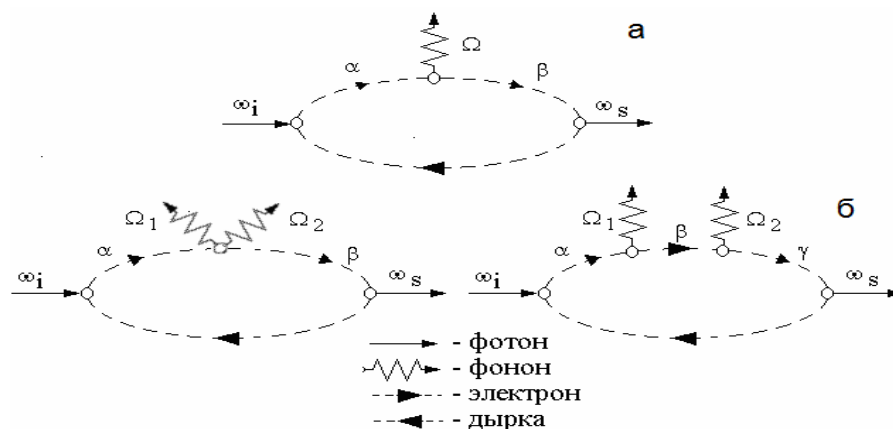


Рис.1.1 Диаграммное представление процессов комбинационного рассеяния света в полупроводниках: а - однофононный процесс; б - двухфононный процесс

Первый переход является прямым межзонным возбуждением электрона из валентной зоны в зону проводимости. При этом происходит поглощение фотона $\hbar\omega_i$ и создание электрон-дырочной пары промежуточного состояния $|\alpha\rangle$.

Вторым этапом происходит рассеяние электрона (дырки) через электрон-фононное взаимодействие с рождением или уничтожением фонона ω_j и внутризонным или междузонным переходом электрона (дырки) в новое состояние $|\beta\rangle$. Третий переход включает рекомбинацию электрон - дырочной пары с возвращением среды в основное состояние $|0\rangle$ и излучением фотона $\hbar\omega_s$. Выражение для сечения рассеяния КРС будет содержать члены вида:

$$\approx \left| \sum_{\alpha, \beta} \frac{\langle 0 | p e_s | \beta \rangle \langle \beta | H | \alpha \rangle \langle \alpha | p e_l | 0 \rangle}{(\omega_\beta - \omega_s)(\omega_\alpha - \omega_l)} \right|^2,$$

где $\langle 0 | p e_s | \beta \rangle$, $\langle \alpha | p e_l | 0 \rangle$ - матричные элементы дипольного момента перехода, определяющиеся электрон - фотонным взаимодействием, $\langle \beta | H | \alpha \rangle$ - матричный элемент электрон-фононного взаимодействия.

Из выражения для сечения КРС видно, что при приближении энергии возбуждающего излучения к энергии электронного перехода вещества происходит увеличение сечения рассеяния. Это так называемое резонансное комбинационное рассеяние света.

В процессе рассеяния выполняются законы сохранения импульса и энергии:

$$\omega_s = \omega_L \pm \Omega,$$

$$\bar{\mathbf{k}}_s = \bar{\mathbf{k}}_L + \bar{\mathbf{K}},$$

где Ω и $\bar{\mathbf{K}}$ – частота и волновой вектор фонона, участвующего в рассеянии. В обычных экспериментах (в видимой или близкой к видимой части спектра) диапазон волновых векторов фонона есть $0 \leq \mathbf{K} \leq 10^5 \text{ см}^{-1}$. Это означает, что для процессов рассеяния первого порядка доступные значения \mathbf{K} малы

по сравнению с вектором обратной решетки ($\sim 10^8 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, в спектрах кристаллических веществ проявляются только пики, соответствующие частотам фононных колебаний в центре зоны Бриллюэна. Если же трансляционная симметрия среды нарушена (это имеет место в аморфных средах, в кристаллах малого объема, в непрозрачных средах и др.), то принимать участие во взаимодействии могут фононы с любым \mathbf{K} и наблюдаемый спектр соответствует плотности фононных состояний.

Обычно в спектрах КРС проявляются собственные частоты колебаний атомов и групп атомов. Для данной среды набор собственных колебаний зависит от структуры, сорта атомов и совершенства пространственной структуры среды. Известно, что спектры КРС любого вещества обладают особенностью «отпечатков пальцев». Т.е. невозможно спектр КРС одного вещества получить от какого-либо другого вещества или соединения. И наоборот, если спектр какого-либо вещества и спектр неизвестного вещества совпадает, то это одно и то же вещество.

В данной работе исследовались полупроводники на основе A_2B_6 . Для примера рассмотрим ZnSe, в элементарной ячейке его кубической решетки (структура T_d) находятся два различных атома. Колебания атомов относительно друг друга являются полярными (изменяется электрический диполь). В спектре КРС трижды вырожденное колебание расщепляется на две полосы – одна на частоте 252см^{-1} (продольное оптическое колебание LO) и на частоте 205см^{-1} (поперечное, дважды вырожденное колебание TO). В таблице 1 приведены значения частот поперечной и продольной оптических мод для некоторых соединений A_2B_6 .

Таблица 1.1

Кристаллы типа цинковой обманки

| Кристалл | Частота поперечной оптической моды см ⁻¹ | Частота продольной оптической моды, см ⁻¹ |
|----------|--|---|
| SiC | 796 | 972 |
| ZnS | 274 | 349 |
| ZnSe | 205 | 252 |
| ZnTe | 179 | 205 |
| CdTe | 140 | 171 |
| GaAs | 268,6 | 292 |
| InP | 303,7 | 345 |
| InSb | 179 | 200 |

В экспериментах по комбинационному рассеянию света регистрируются спектры, содержащие информацию как о собственных колебаниях решетки/атомов, входящих в исследуемую систему, так и о люминесценции исследуемого объекта.

С помощью люминесцентных спектров определяются электронные состояния системы (ширина запрещенной зоны, примесные уровни и т.д.), может быть зарегистрировано изменение электронных состояний (например, изменение ширины запрещенной зоны в проволоках относительно объемного материала вследствие эффекта размерного квантования).

Под вторичным излучением далее будет подразумеваться совокупность КРС, «горячей» люминесценции и люминесценции, которые наблюдаются экспериментально одновременно.

Поверхностные оптические фононы возникают на границе двух сред. Поверхностные оптические фононы имеют дисперсию: их частота зависит от волнового вектора k_z , направленного вдоль поверхности. Для любого значения k_z частота SO-моды находится в зазоре между частотами ТО- и LO-фононов с $k > \omega$ объемных материалов. Частота поверхностной моды определяется диэлектрическими свойствами материалов с обеих сторон от поверхности: полупроводника и диэлектрического окружения, а также формой наноструктуры.

1.3. «Горячая» люминесценция.

В экспериментах комбинационного рассеяния света могут реализовываться несколько условий:

- отсутствие резонанса $E_{in} < E_0$ – возбуждение светом с энергией меньше ширины запрещенной зоны;
- резонансные условия $E_{in} > E_0$ – энергия возбуждающего излучения больше запрещенной зоны;
- резонанс по рассеянному свету $E_{out} = E_{in} - \hbar\omega_{LO} \sim E_0$ – когда рассеянный свет близок к электронному переходу полупроводника. Здесь E_{in} – энергия кванта света, падающего на образец, E_{out} – энергия кванта рассеянного света, E_0 – энергия электронного перехода.

Одним из интересных явлений в КРС является «горячая» люминесценция полярных полупроводников при возбуждении кристалла светом с энергией больше энергии запрещенной зоны.

В этом процессе реальные электронно-дырочные пары, созданные фотоном, взаимодействуют через макроскопическое поле с LO фононом

полупроводника и могут как сбросить квант энергии, равный энергии LO, так и поглотить, если температура не нулевая. Этот процесс может повторяться несколько раз и после каждого взаимодействия существует вероятность фоторекомбинации электрон-дырочной пары [40]. В результате при возбуждении выше ширины запрещенной зоны, спектр рассеянного излучения содержит довольно узкие полосы, отстоящие от возбуждающей линии на расстояниях, кратных энергии продольного оптического колебания (рис. 1.2).

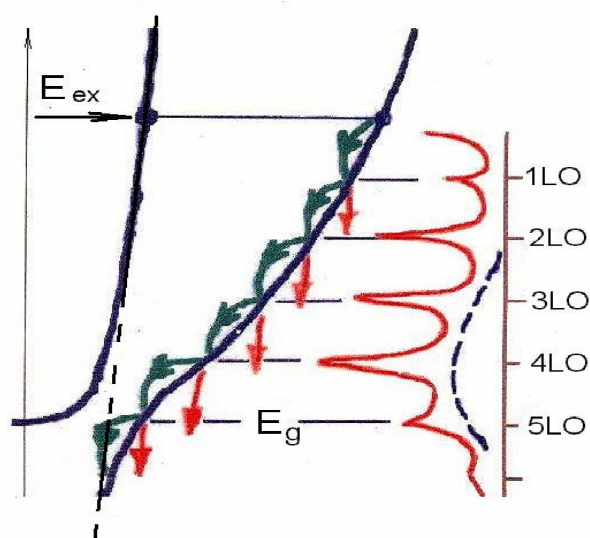


Рис. 1.2. Схематическое представление «горячей» люминесценции

Так как интенсивность полос «горячей» люминесценции велика, то этот эффект может использоваться как метод изучения фононного спектра нанобъектов.

Глава 2.

Экспериментальная часть.

2.1 Экспериментальная установка для КРС.

На рис.2.1 показана принципиальная схема эксперимента с использованием методики КРС. Образец облучается излучением лазера. Рассеянное излучение пропускается через монохроматор или спектрометр и попадает на фотоэлектронный умножитель или многоканальный детектор. Данные записываются в память компьютера.

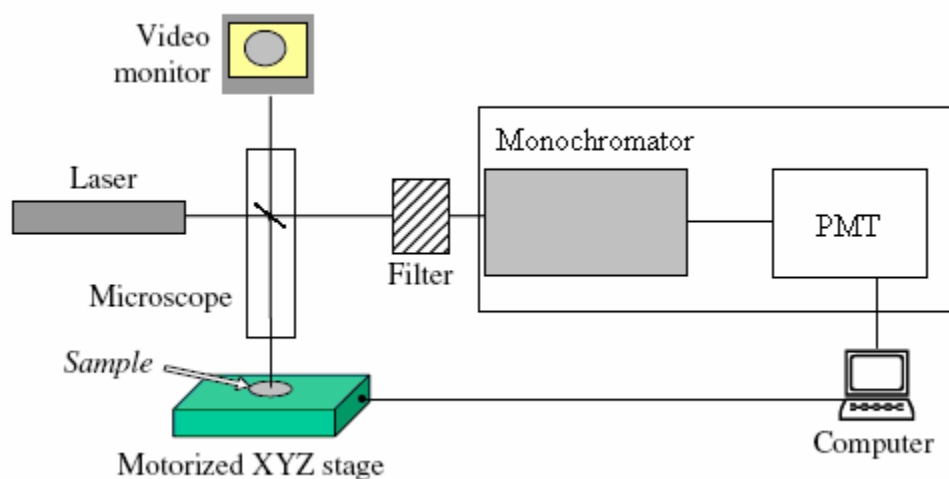


Рис.2.1 Принципиальная блок-схема эксперимента

В наших экспериментах спектры КРС регистрировались на спектрометре U-1000 производства фирмы Jobin-Yvon (Франция). Это прибор предназначен для спектроскопических измерений, которые требуют высокого разрешения, низкого уровня рассеянного света и высокой

чувствительности. Основу прибора составляет двойной монохроматор с плоскими дифракционными решетками (рис.2.2).

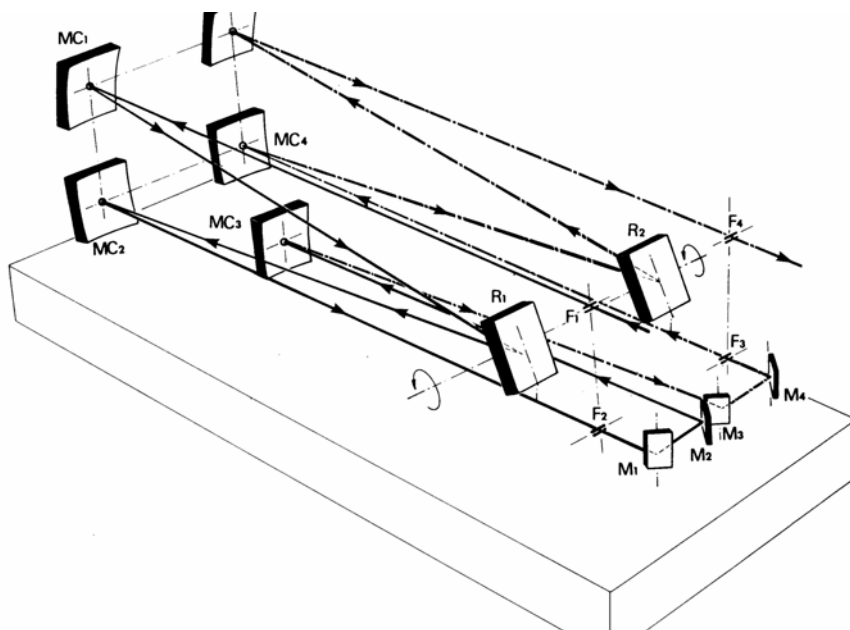


Рис.2.2 Оптическая схема спектрометра U-1000

Прямые входные и выходные щели каждого монохроматора регулируются вручную от 0 до 3 мм. Обе дифракционные решетки крепятся на одной горизонтальной оси, которая параллельна штрихам решетки. Выходная щель (F2) первого монохроматора отображается на входную щель (F3) второго монохроматора с помощью вогнутого зеркала MC3 с фокусным расстоянием 0.5м и зеркал M1, M2, M3, M4.

В стандартной версии прибора дифракционные решетки имеют 1800штр./мм. Разрешающая способность прибора примерно 0.15 см^{-1} (при 5791 Å); уровень рассеянного света 10^{-14} при 20 см^{-1} . Прибор обеспечивает воспроизводимость лучше чем 0,1Å и имеет широкий диапазон 400 - 800 нм.

В основном прибор ориентирован на регистрацию спектров КРС и имеет ряд приспособлений для проведения экспериментов по рассеянию света при лазерном возбуждении: камера для исследования макрообъектов; гониометрический столик; вращающаяся ячейка; печь для нагрева образцов

до 400 С° и ряд других. Прибор также снабжен оптическим микроскопом, позволяющим оптическим способом выделять исследуемую поверхность образца размером до ~2х2мкм. В его конструкции применен принцип модульности, что позволяет быстро приспособлять его к условиям эксперимента. Принцип модульности положен также в основу электронного блока управления прибором Spectralink, который осуществляет сканирование, сбор данных, вывод полученной информации при помощи программируемых модулей. С помощью модуля параллельного интерфейса (8 бит, RS 232) осуществляется легкое подключение к внешней ЭВМ. К прибору прилагается пакет программ математического обеспечения PRISM, содержащий программы управления и сбора информации. В математическое обеспечение входит большое количество программ первичной обработки данных. Имеется возможность создавать собственные подпрограммы, хранить с каждым спектром полную информацию, касающуюся параметров сбора. Спектрометр может работать как в автономном режиме, так и с управлением от ЭВМ.

В качестве источника лазерного излучения используются аргон-криптоновый лазер Stabilite 2018 и He-Cd лазер. Селекция линий на Ar-Kr лазере осуществляется посредством внутриврезонаторной призмы.

В таблице 2.1 представлены линии генерации Ar-Kr лазера и соответствующие мощности:

Таблица 2.1

Частота линии – мощность:

| | |
|------------------|------------------|
| 679.4нм – 80мВт | 488.0нм – 520мВт |
| 647.1нм – 320мВт | 482.5нм – 90мВт |
| 568.0нм – 140мВт | 470.5нм – 140мВт |
| 530.0нм – 150мВт | 472.7нм – 210мВт |

| | |
|------------------|-----------------------------|
| 520.0нм – 45мВт | 465.8нм – 40мВт |
| 514.5нм – 630мВт | 457.9нм – 120мВт |
| 501.7нм – 160мВт | 454.5нм – 150мВт |
| 495.6нм – 250мВт | 441.6нм – 30мВт (для He-Cd) |

Практически все измерения образцов выполнялись в геометрии «на отражение» (рис.2.3). Данная геометрия рассеяния обладает рядом преимуществ: использование микрообъектива позволяет выбрать участок образца без царапин и пылинок; при падении возбуждающего излучения на образец под углом отраженный свет не попадает в прибор; использование Р-поляризованного света увеличивает проникновение излучения в непрозрачный образец и тем самым увеличивает интенсивность сигнала.

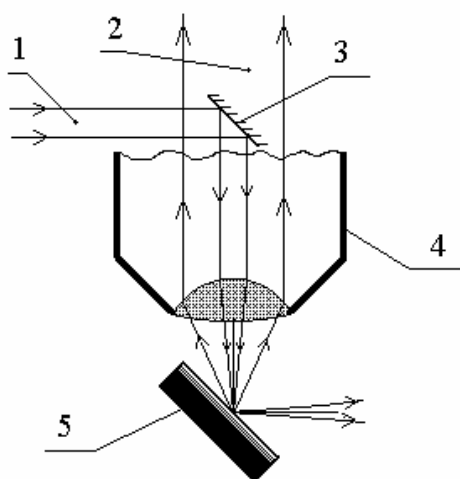


Рис.2.3 Оптическая схема регистрация спектров КРС в геометрии «на отражение». 1 – возбуждающее лазерное излучение; 2 – рассеянное излучение; 3 – зеркало; 4 – объектив микроскопа; 5 – исследуемый образец.

2.2. Термостоллик THMSG600.

В температурных экспериментах был использован термостоллик THMSG600, для исследований геологических образцов, производства “Linkam” (Англия). Его внешний вид представлен на рис. 2.4. Температурное воздействие на образец осуществляется парами азота, что обеспечивает стабильное и равномерное нагревание/охлаждение. Имеется возможность перемещать образец в горизонтальной плоскости. Для работы с микроскопом

используется 50x объектив с рабочим расстоянием не меньше 4.5 мм. Есть специальная система обдува оптического окошка, которая препятствует его запотеванию, и предохраняет объектив микроскопа от температурного воздействия. Технические характеристики термостолика:

- Температурный диапазон от -196 до 600 °С
- Скорость нагрева до 130 °С/мин
- Стабильность температуры < 0.1 °С
- Область перемещения образца по осям XY - 16 x 16 мм
- Диаметр области расположения образца 22 мм
- Герметичная камера для образца
- Сенсор температуры на базе платинового резистора (100 ом)
- Световая апертура 1.3 мм
- Термоэлемент выполнен из серебра для повышения теплопроводности
- Рабочее расстояние линз объектива от 0.1 до 4.5 мм
- Минимальное расстояние линзы конденсора 12.5 мм
- Имеется система водяного охлаждения столика при температурах свыше 300 °С
- Габариты столика 137 x 92 x 22 мм

Система управляется с помощью компьютера на основе программного обеспечения Linksys32. Оптические изображения с камеры, установленной на микроскопе можно отобразить на компьютере с помощью программного пакета Linksys32.



Рис. 2.4. Оборудование для температурных измерений. 1 – блок питания, 2 – криостат, 3 – сенсорная панель управления, 4 – температурная приставка для размещения образцов DSC600

Линза объектива отделена от образца стеклянным окошком, находящимся на фиксированном расстоянии от нагревательного / охлаждающего элемента. В DSC600 расстояние равно 6,4 мм (рис.2.5). Нижние линзы отделены от образца окошком и массивом нагревательного / охлаждающего элемента. В DSC600 это расстояние составляет 12,7 мм.

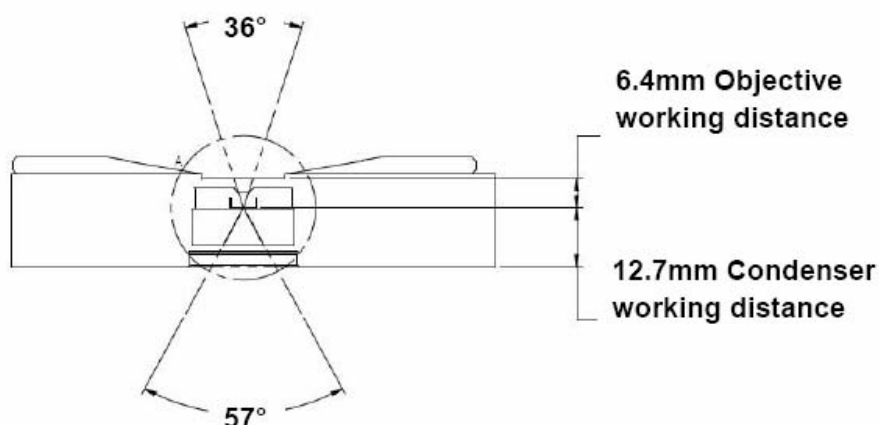


Рис. 2.5. Схема расположения объектива и образца с указанием расстояний.

2.3. Исследуемые образцы.

Исследовались наноструктуры изготовленные на основе полупроводников A_2B_6 (нанопроволоки, полученные эпитаксиальным методом ZnSe, ZnTe, ZnO, ZnMnTe, ZnMgTe, ядро/оболочка ZnTe/ZnSe, квантовые точки, полученные методами коллоидной химии CdSSe), а также алмазоподобные структуры (наноалмазы 300 нм, алмазоподобные массивные подложки).

2.3.1. Полупроводники A_2B_6 : физические свойства, люминесценция

Структура и физические свойства A_2B_6 .

К группе полупроводниковых соединений A_2B_6 относятся соединения второй и шестой групп таблицы Менделеева: CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, ZnO. Данные соединения обладают, как правило, ионно-ковалентной связью между атомами, так как межатомные связи осуществляются sp^3 электронами, а разности электроотрицательностей атомов компонентов дают долю ионной компоненты связи.

Первые три соединения кристаллизуются преимущественно в решетки типа вюрцита (пространственная группа C_{6v}^4 (P6₃mc), гексагональная

плотнупакованная ГП), а остальные в решетки типа сфалерита, рис. 2.6 (пространственная группа T_d^2 (F43m), гранецентрированная кубическая ГЦК) [13].

Решетка цинковой обманки (сфалерита) получается из решетки алмаза, если считать что в узлах элементарной ячейки $d_1 = (000)$ и $d_2 = (a/4) (1, 1, 1)$ находятся разные атомы. Нет центра инверсии, вследствие чего волновые функции не характеризуются определенной четностью. Основные векторы прямой и обратной решеток и зоны Бриллюэна те же, что и для решетки алмаза.

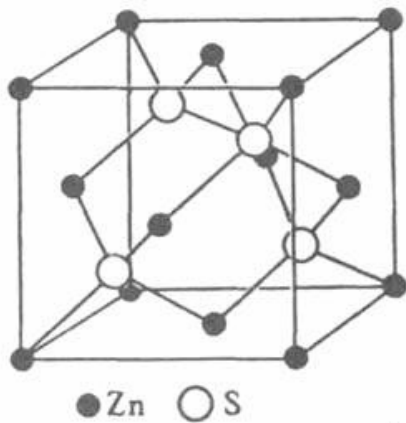


Рис. 2.6. Структура цинковой обманки.

Расположение атомов в структуре вюрцита показано на рис. 2.7. В элементарной ячейке четыре атома. Решетку можно рассматривать как две взаимопроникающие гексагональные решетки. Расстояние между эквивалентными слоями вдоль гексагональной оси равно c , а расстояние между ионами в плоскости, нормальной к этой оси равно a . Все ионы имеют тетраэдрическую координацию.

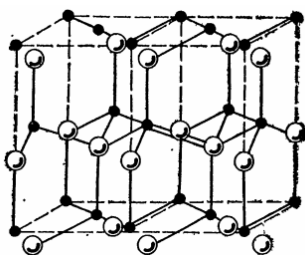


Рис. 2.7. Структура вюрцита.

Измерения проводимости чистых соединений A_2B_6 показывают, что сульфиды и селениды цинка, кадмия при любых условиях изготовления обладают только электронной электропроводностью. Теллурид цинка всегда обладает дырочной электропроводностью, а теллуриды кадмия и ртути могут быть получены как n-, так и p-типа, в зависимости от условий изготовления. Специфичность свойств полупроводниковых материалов обусловила широкое техническое применение их для изготовления самых различных полупроводниковых приборов: полупроводниковых диодов, транзисторов, тиристоров, фотодиодов, фототранзисторов, светодиодов, полупроводниковых лазеров, фото-, термо- и магниторезисторов датчиков давлений, магнитных полей, температуры, излучений и др.

На рис. 2.8 представлено сравнение уровней электронной энергии для различных полупроводников [14].

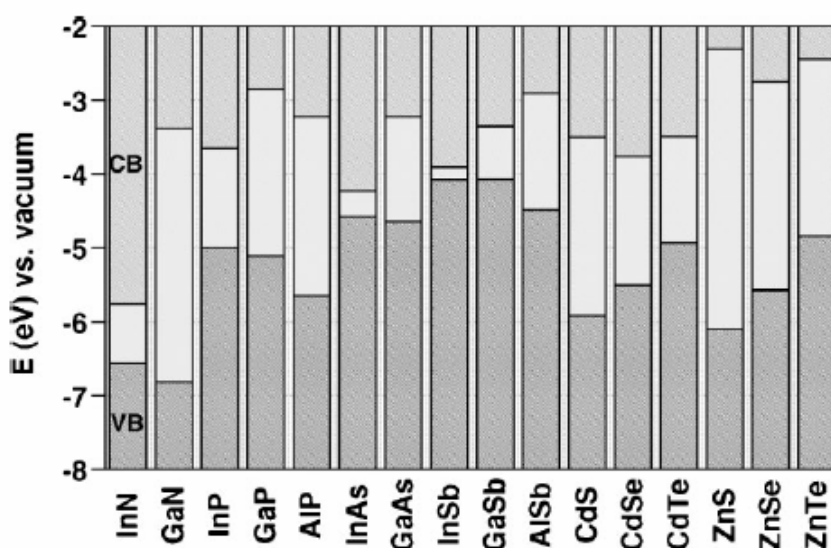


Рис. 2.8. Сравнение уровней электронной энергии для полупроводников A_3B_5 и A_2B_6 .

ZnSe.

ZnSe является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны при комнатной температуре $E_g = 2.68 \text{ eV}$ в объемном полупроводнике. Он используется при создании светодиодов с голубым и зеленым свечением. Наиболее распространенной кристаллической модификацией является сфалерит (пространственная группа $F\bar{4}3m(T_d^2)$). ZnSe содержит два атома в элементарной ячейке, его спектр состоит из 6 колебательных мод – трех акустических и трех оптических. Т.к. его элементарная ячейка обладает кубической симметрией, оптические колебания представляют собой трижды вырожденное F_2 , которое расщепляется на LO и TO – фононные моды.

ZnTe.

ZnTe является полупроводником A_2B_6 с шириной запрещенной зоны $E_g=2.25 \text{ эВ}$ при комнатной температуре. Наиболее распространенной кристаллической модификацией является сфалерит с четырьмя атомами в элементарной ячейке (пространственная группа $T_d^2 - F\bar{4}3m$). При некоторых условиях образуется вюрцит (пространственная группа симметрии $C_{6v}^4 - R\bar{6}3mc$) и кубическая фаза высокого давления (пространственная группа симметрии $O_h^1 - Pm\bar{3}m$). ZnTe содержит два атома в элементарной ячейке, его спектр состоит из 6 колебательных мод – трех акустических и трех оптических. Т.к. его элементарная ячейка обладает кубической симметрией, оптические колебания представляют собой трижды вырожденное F_2 , которое расщепляется на LO и TO – фононные моды.

ZnO.

Окись цинка ZnO является прямозонным широкозонным полупроводником ($E_g= 3.37 \text{ эВ}$ при $T= 300 \text{ K}$) типа II–VI. ZnO кристаллизуется в виде гексагональной структуры вюрцитного типа. Рост кристаллов происходит по оси c [15]. Так как элементарная ячейка ZnO

содержит четыре атома, то в его спектре имеется двенадцать колебательных мод: три акустических (одна продольная и две поперечных) и девять оптических. Дисперсия оптических фононов в Γ -точке зоны Бриллюэна представлена оптическими модами $2E_2 + 2E_1 + 2A_1 + 2B_1$. Моды E_1 , E_2 и A_1 активны в комбинационном рассеянии света. Моды E_1 и A_1 активны в инфракрасной спектроскопии, B_1 — «молчащие моды». Оптические E_1 - и A_1 -моды расщепляются в Γ -точке на поперечную и продольную макроскопическим кристаллическим полем. Расщепление между E_1 - и A_1 -модами вызвано анизотропией кристалла ZnO. Так, колебания A_1 параллельны кристаллографической оси c , а E_1 - перпендикулярны ей. неполярные оптические моды с симметрией E_2 имеют две частоты: E_2 (high) и E_2 (low). E_2 (low) связана с колебаниями тяжелой подрешетки Zn, а E_2 (high) — с колебаниями ионов кислорода [16, 17]. Все приведенные выше моды проявлялись в спектрах КРС объемных кристаллов ZnO [16]. Закон дисперсии оптических и акустических мод в кристаллах ZnO был исследован экспериментально методами рассеяния медленных нейтронов в основных направлениях высокой симметрии кристалла [17, 18]. Там же приведены теоретические расчеты. Окись цинка является интересным материалом для исследований и практических применений благодаря широкой запрещенной зоне и большой энергии связи экситона при комнатной температуре (60 meV). В контексте практических применений учитывается также и то, что ZnO более дешевый материал по сравнению с широкозонными GaN, InGaN. Наноструктуры на основе ZnO широко используются для создания электронных приборов (светодиодов и лазерных диодов) на голубую и ультрафиолетовую область спектра, прозрачных фильтров для защиты от ультрафиолетового излучения, газовых сенсоров и даже в спинтронных приборах. На основе гетеропереходов ZnTe/ZnO создаются солнечные батареи. Большое значение имеет тот факт, что нелегированный ZnTe имеет p-тип, а ZnO — n-тип проводимости. Весьма перспективным является использование поверхностных оптических мод для обнаружения примесей на

поверхности нанобъектов. При уменьшении размеров до области нанометров электрические и механические свойства сильно изменяются из-за большого отношения поверхности к объему. К важным колебательным свойствам наноструктур относится влияние поверхностных оптических фононов (SOP) и интерфейсных оптических фононов (IOP), если наноструктуры погружены в твердую матрицу. Поверхностные моды были обнаружены на поверхности цилиндрических наночастиц ZnO в спектрах КРС [19] и спектрах фотолюминесценции пленок ZnO [20]. В нанопроволоках (НП) GaP поверхностные фононы были обнаружены в спектрах комбинационного рассеяния света [21]. Интерфейсные оптические фононы наблюдались в ИК-спектрах отражения и пропускания в коллоидных квантовых точках CdTe и ядро-оболочка CdTe/CdSe [22], а также в нанопроволоках ZnTe/ZnMgTe [23].

Полную информацию об оптических фононах дают измерения как в нерезонансных, так и в резонансных условиях.

Люминесценция полупроводников A_2B_6 .

Структуры на основе полупроводников A_2B_6 являются перспективным материалом для использования в различных оптоэлектронных приборах. Широкое использование соединений A_2B_6 обусловлено как высокой эффективностью оптических процессов в этих материалах, так и большим диапазоном изменения их свойств. Спектральные возможности, большая вероятность излучательных переходов и относительно хорошая подвижность носителей тока широкозонных полупроводников A_2B_6 являлись основой для дальнейшего практического применения этих соединений. Соединения на основе полупроводников A_2B_6 традиционный люминесцентный материал с широкой запрещенной зоной. Ширины запрещенных зон рассматриваемых нами соединений и их твердых растворов соответствуют полному спектру видимого света и частично — ультрафиолетового [24]. Это принципиально позволяет использовать их в качестве основы полупроводниковых

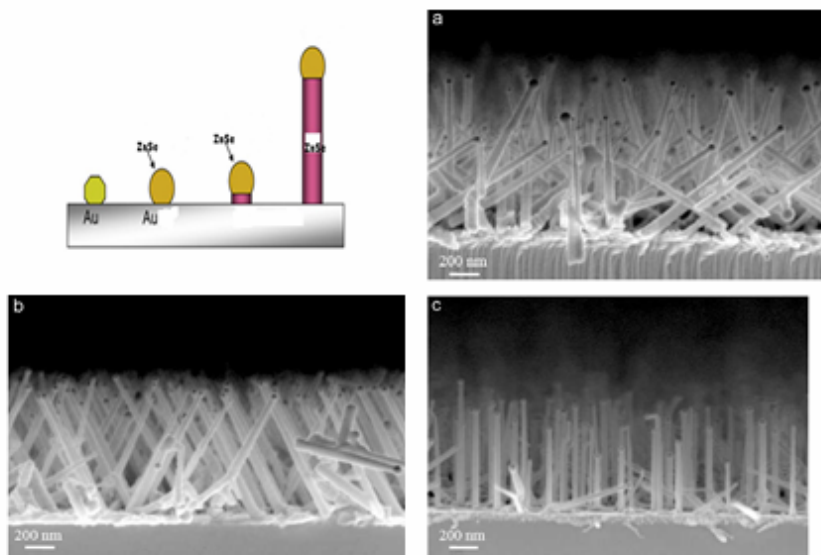
источников и приемников видимого и ультрафиолетового света. Не менее важно и то, что в кристаллофосфорах, приготовленных из этих соединений, велика вероятность излучательных электронных переходов; благодаря этому они давно используются как эффективные фото-, катодо- и электролюминофоры (например, квантовый выход фотолюминесценции хороших люминофоров на основе ZnS близок к 100%). Это вызвано большой глубиной уровней центров люминесценции и связанной с этим малой вероятностью размена энергии возбуждения на тепловые колебания кристаллической решетки, так как такой обмен соответствует одновременному образованию десятков фононов. Однако еще большие возможности для создания источников и приемников видимого и ультрафиолетового света открывает наиболее важное собственное свойство широкозонных полупроводников A_2B_6 , а именно, наличие у них «прямых» зон, т. е. совпадение в пространстве квазиимпульсов максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости [24]. Это обуславливает высокую эффективность межзонной излучательной рекомбинации электронов и дырок, а также генерации электронно-дырочных пар при поглощении коротковолнового света. В полупроводниковых лазерах наличие таких «прямых» зон, как известно, необходимо принципиально. Благодаря способности к образованию твердых растворов соединений A_2B_6 возможно изменять в больших пределах ширину запрещенной зоны, меняя тем самым спектр рекомбинационного излучения и фоточувствительность. Итак, полупроводниковые материалы на основе широкозонных соединений A_2B_6 уже нашли применение в приборах оптоэлектроники, акустоэлектроники и в детекторах ионизирующего излучения. Развитие технологии позволит не только улучшить характеристики приборов, но и выявить новые свойства этих материалов, интересные для практического использования.

Как уже отмечено выше, полупроводниковые материалы A_2B_6 благодаря их широкой прямой запрещенной зоне, большому коэффициенту

оптического поглощения и их относительно высокой подвижности носителей заряда делают их обещающими кандидатами для использования в электронных и оптоэлектронных приборах, особенно для фотовольтаических применений. Новое направление в фотовольтаике возникло благодаря использованию структур с использованием полупроводников на основе A_2B_6 пониженной размерности (нанопроволоки, наноструктуры). Множество работ в последнее время посвящено исследованию нанопроволок как элементов для различных практических применений (в электронике, биологических исследованиях).

2.3.2. Изготовление нанопроволок (A_2B_6).

Нанопроволоки на основе полупроводников A_2B_6 (ZnSe, ZnTe, ZnMnTe, ZnMgTe, ZnO) были выращены модифицированным методом молекулярно-лучевой эпитаксии (подложки GaAs, Si) при $T = 400-500$ С [25]. Параметры полупроводниковых структур, содержащих нанопроволоки, зависят от условий роста: времени, температуры, толщины слоя катализатора, ориентации подложки (рис.2.9). Перед ростом нанопроволок на подложку с помощью термического испарения осаждался тонкий слой Au. При нагревании Au собирается в капли, которые служат катализаторами и центрами роста нанопроволок. Газофазный полупроводник оседает на капельке Au и растворяется в ней. Если концентрация растворенного полупроводника становится максимальной, а процесс эпитаксии продолжается, то между каплей и подложкой образуются закристаллизовавшиеся слои. В результате нанопроволока из полупроводника растет, приподнимая частицу Au все выше (рис. 2.9). При этом диаметр нанопроволоки определяется размером частицы Au (толщиной слоя Au).



oriented GaAs substrates [100]–(a), [110]–(b), [111]–(c)

Рис. 2.9. Схема роста нанопроволоки.

При исследовании на просвечивающем электронном микроскопе ясно видны обогащенные Au полусферические капли на кончике нанопроволок [26]. Их диаметр приблизительно равен диаметру нанопроволок (рис. 2.10). Для нанопроволок ZnSe результаты исследований структур на просвечивающем и сканирующем электронных микроскопах показывают, что длина прямолинейного участка нанопроволок составляет примерно 200 nm. Средняя высота над поверхностью подложки GaAs ~ 100 nm. Диаметр нанопроволок при времени роста 5 min находился в пределах 10 – 30 nm.

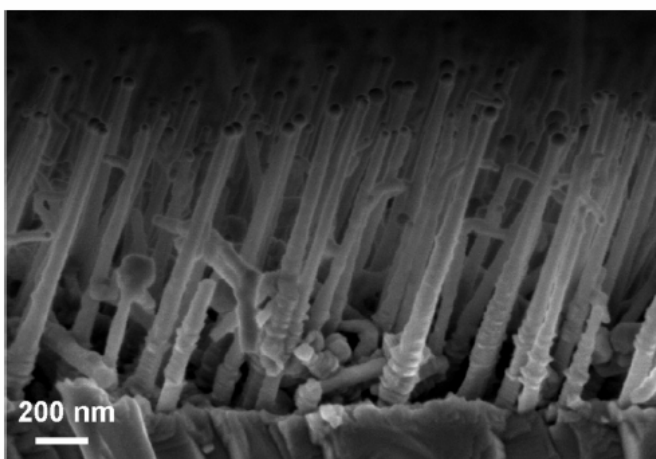


Рис. 2.10. SEM образцов, содержащих нанопроволоки ZnSe

2.3.3. Алмазоподобные структуры.

Структура и физические свойства.

Как известно, углерод обладает множеством аллотропных соединений (алмаз, графит, фуллерен, карбин...), отличающихся внешним видом, физическими и химическими свойствами. Атомы углерода, находясь в sp^3 -гибридном состоянии, могут образовывать друг с другом тетраэдрические связи, давая структуру алмазного типа. Все расстояния между атомами (0,1544 нм) и углы между связями ($109,5^\circ$) одинаковы [27].

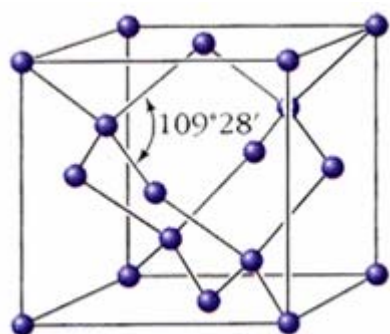


Рис. 2.11. Структура алмаза.

Так как элементарная ячейка алмаза содержит два атома, то в его спектре имеется шесть колебательных мод: три акустические и трижды вырожденное оптическое колебание F_{2g} , активное в комбинационном рассеянии света. Типичный спектр КРС для алмаза приведен на рис. 2.12.

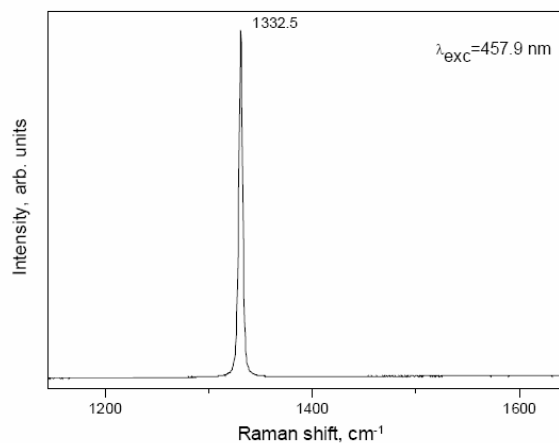


Рис. 2.12. Спектр КРС алмаза.

Алмаз является широкозонным ($E_g = 5.4$ эВ) полупроводником с множеством люминесцентных центров, связанных с дефектами структуры и наличием примесей. Примеси определяют электрические и оптические свойства алмазов. Люминесценция алмазов обладает широким диапазоном излучения, высокой интенсивностью, может возбуждаться различными длинами волн излучения. В алмазе известны азот-вакансионные центры люминесценции двух типов: $(N-V)^0$ — нейтральный центр с максимумом бесфононной линии при 575 nm; $(N-V)^-$ — отрицательно заряженный центр с максимумом бесфононной линии при 638 nm [27, 28]. Указанные электронные переходы сопровождаются испусканием фононов. В результате спектр люминесценции N–V-центра лежит в интервале длин волн от 550 до 800 nm.

Исследования фотолюминесценции углеродных наноструктур, в том числе наноалмазов, в последнее время привлекает большое внимание как в фундаментальных исследованиях так и в практических приложениях. Используя уникальные физико-химические свойства, в том числе оптические свойства наноалмазов, их применяют для создания нано-маркеров, нано- и субмикронных источников света и т.д. [6]. Алмазные центры свечения является стабильными, фотостойкими, с относительно высокой интенсивностью и могут возбуждаться различными длинами волн возбуждения. Кроме того, поверхностные свойства наноалмазов являются

подходящими для биосовместимости и не цитотоксичны. Наноалмазы обладают сильной фотолюминесценцией, которая обусловлена дефектами, примесями, развитой поверхностью и другими центрами. Фотолюминесценция представляет собой широкую, слабо структурированную полосу и зависит от размера наночастиц алмаза. Фотолюминесценция наноалмазов обусловлена с одной стороны, внутренними центрами люминесценции и с другой стороны, наличием на поверхности кластеров графита, которые поглощают возбуждающее излучение и передают возбуждение в наноалмаз. Оба процесса присутствуют одновременно и определяют форму полосы люминесценции наноалмазов.

Глава 3.

Спектральные свойства нанобъектов на основе полупроводников A_2B_6 .

Одной из задач исследования являлось изучение спектральных свойств различных структур пониженной размерности (нанопроволоки, квантовые точки) на основе полупроводников A_2B_6 . Нанопроволоки на основе полупроводников II–VI представляют собой хороший объект для изучения с помощью комбинационного рассеяния света (КРС) в силу их достаточно хорошей кристаллической структуры. Полную информацию об оптических фонах дают измерения в резонансных и нерезонансных условиях. Задача состояла в исследовании наноструктур различных соединений и размеров и исследовании особенностей в спектрах при переходе от объемной структуры к структуре пониженной размерности, влияния роли поверхности и процентного соотношения материалов в случае твердых растворов, влиянии условий резонанса, изучении процессов миграции энергии взаимодействующих структур, температурной зависимости свойств. В настоящей главе представлены результаты, выполненные для нанопроволок, полученных эпитаксиальным методом, а также квантовых точек, полученных методами коллоидной химии. Исследовались нанопроволоки различного состава ($ZnSe$, $ZnTe$, ZnO , $ZnMnTe$, $ZnMgTe$) и квантовые точки $CdSSe$. Представляло интерес исследовать физические характеристики данных объектов, в том числе температурные зависимости, особый интерес представляли случаи резонанса nLO полосы с энергией электронного перехода вещества полупроводника. Методами комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции, в том числе при низких температурах исследованы особенности спектра данных структур. Малоизученны

поверхностные колебания систем пониженной размерности. Показано что в квантовых точках размером 1.9 нм в резонансном спектре комбинационного рассеяния присутствует отличие формы и спектрального положения основной колебательной полосы LO фонона. Показано также перераспределение интенсивности LO-фононных повторений вследствие эффекта размерного квантования в образцах, содержащих нанопроволоки на основе полупроводников A_2B_6 . Впервые обнаружен частотный сдвиг LO-фононных повторений от значения nLO-фонона при попадании их в область частот краевой люминесценции.

3.1. Спектры «горячей» люминесценции нанопроволок ZnSe, ZnTe, ZnO.

При понижении размерности физические свойства полупроводниковых структур изменяются из-за большого отношения поверхности к объему, эффекта размерного квантования и др. При исследовании наноструктур необходимо учитывать квантовый характер происходящих в них явлений. В нанопроволоках эффективная ширина запрещенной зоны увеличивается благодаря эффекту размерного квантования электронов и дырок, что проявляется в голубом сдвиге краевой фотолюминесценции [29]. Размерное квантование проявляется также в увеличении энергии связи экситона, когда эффективный радиус проволоки становится сравним с борновским радиусом экситона в объемном материале (примерно 4.5 nm) [30, 31]. Как уже указывалось выше, в спектрах КРС твердого тела регистрируются частоты собственных колебаний атомов. Анализируя полученные спектры КРС различных образцов можно делать выводы об их размере, составе, однородности, механическом напряжении, присутствующем в исследуемых образцах, а также наличии примесей и пр.

ZnTe.

Измерены спектры КРС и люминесценции при комнатной температуре нанопроволок ZnTe, $Zn_{1-x}Mn_xTe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$. Нанопроволоки ZnTe и их твердые соединения, излучающие в зеленой области спектра, являются удобным объектом для возбуждения КРС лазером Ag^+-Kr^+ . Были использованы восемь линий лазера Ag^+-Kr^+ с энергиями фотонов в интервале 2.18 – 2.72 eV.

Типичный вид нерезонансного спектра КРС для кристалла ZnTe (λ_B - 6471Å) приведен на нижней части рис. 3.1, на котором наблюдаются характерные полосы на частоте 205 см^{-1} (продольное оптическое колебание LO) и на частоте 176 см^{-1} (поперечное, дважды вырожденное колебание TO), что совпадает со справочными данными [32]. Полоса 410 см^{-1} является спектром второго порядка (в процессе рассеяния участвуют два фонона). Особенности в области от 100 до 150 см^{-1} характеризуют колебания кристаллического Te, присутствующего на образцах. На том же рисунке приведены спектры для нанопроволоки ZnTe, снятые при различных возбуждающих линиях лазера (две верхние кривые). Видно, что при возбуждающей длине волны 6471Å, что соответствует нерезонансному случаю возбуждения, на спектре проявляются лишь колебания Te. При этом интенсивность спектра КРС нанопроволоки ZnTe является слабой, так как количество вещества значительно меньше, чем при рассеянии в монокристалле. Поэтому спектр КРС при данной возбуждающей длине волны зафиксировать не удалось. При возбуждающей длине волны 5145Å, что соответствует резонансному случаю возбуждения, на спектре проявляются колебания Te, а также LO-фононные повторения на частоте продольного оптического фонона объемного ZnTe. Как говорилось в главе 1, в случае превышения энергии возбуждающего излучения E_{in} над шириной запрещенной зоны полупроводника E_0 ($E_{in} = 2.33, 2.41, 2.47, 2.497\text{ eV}$), электрон, взаимодействуя с продольными оптическими фононами, совершает

переходы между реальными зонными состояниями с некоторой вероятностью излучательной рекомбинации при каждом шаге, в результате на спектре появляются острые эквидистантные пики mLO (рис. 3.1, 3.2, 3.3).

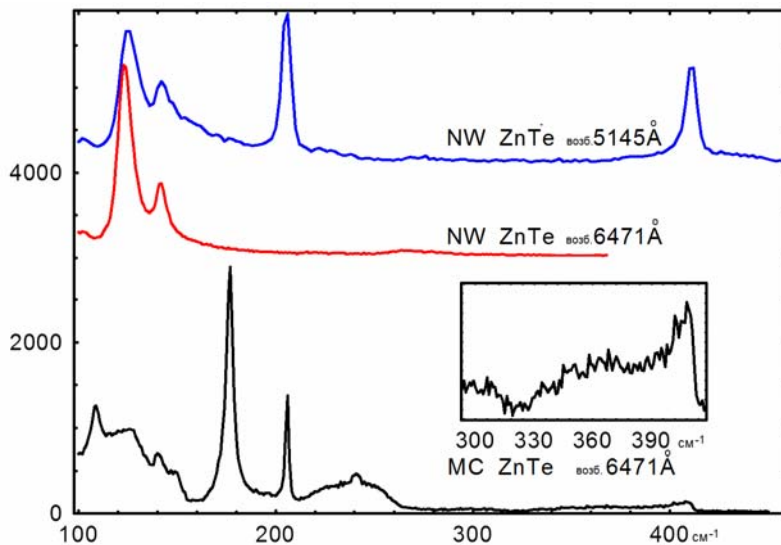


Рис. 3.1 Сопоставление спектров КРС для объемного ZnTe (нижняя кривая) и нанопроволок ZnTe, возбуждающие длины волн 5145Å (верхняя кривая) и 6471Å (средняя кривая)

В дополнение к интенсивным пикам LO-фононных повторений на спектре проявляется широкая полоса краевой люминесценции, на которую они налагаются (рис. 3.2, 3.3). При изменении энергии возбуждения центр этой полосы остается неизменным, а линии фононных повторений движутся синхронно с возбуждающей. Это хорошо видно на сводном графике для шести спектров КРС (рис. 3.3).

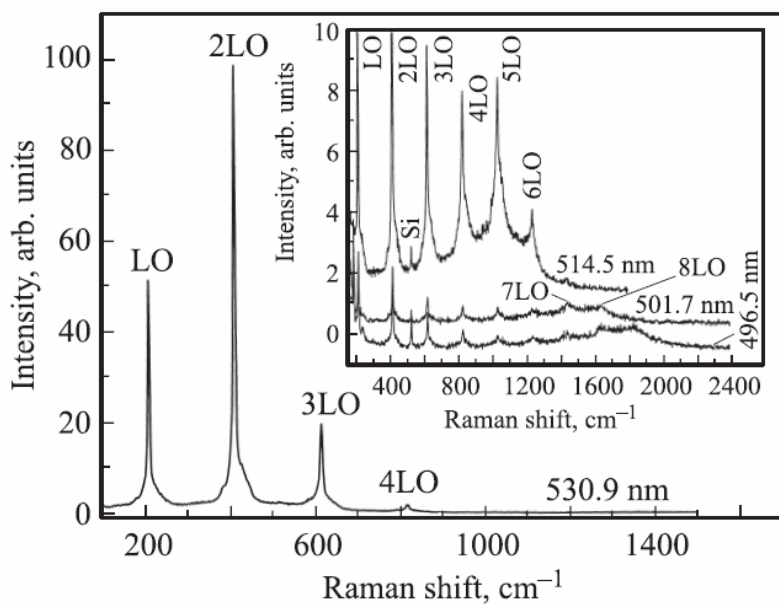


Рис.3.2. Спектры «горячей» люминесценции для квантовых проволок ZnTe для длин волн возбуждающего света 530.9, 514.5, 501.7, 496.5 нм

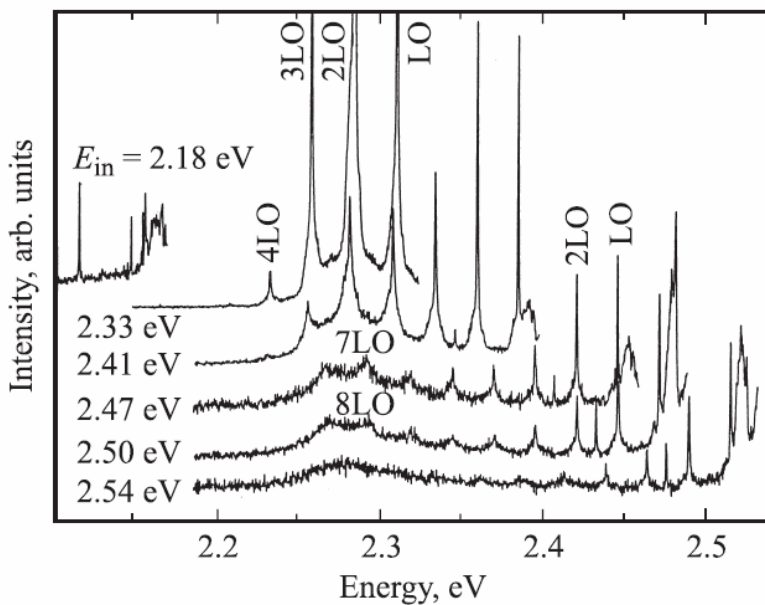


Рис. 3.3. Интенсивность спектров «горячей» люминесценции квантовых проволок ZnTe в зависимости от энергии рассеянного света при различных энергиях возбуждения

Когда какой либо пик LO-фононного повторения становится близким по энергии с полосой краевой люминесценции, происходит увеличение интенсивности пика. Другими словами в квантовых проволоках ZnTe наблюдается резонанс по рассеянному свету вблизи энергетической щели E_0 . Резонанс по рассеянному свету позволяет наблюдать LO-фононные повторения до девятого порядка при 300 К.

ZnSe.

Экспериментально исследовалось рассеяние света при комнатной температуре в структурах с нанопроволоками ZnSe. Оптическое возбуждение создавалось He-Cd лазером с энергией фотона $E_i = 2.8 \text{ eV}$ ($\lambda = 441.6 \text{ nm}$), превышающей ширину запрещенной зоны ZnSe. В данном случае так же должно проявляться многофононное рассеяние света.

Нами исследованы структуры, в которых толщина слоя Au составляла 2, 10 и 100 Å. Время и температура роста структур приведены в таблице 3.1.

Табл. 3.1

Режимы роста структур с нанопроволоками ZnSe

| N | Образцы | Толщина пленки Au | Время роста структуры, min | Температура роста, C |
|---|---------|-------------------|----------------------------|----------------------|
| 1 | 2125W3 | 100 Å | 30 | 425 |
| 2 | 2125W2 | 100 Å | 60 | 400 |
| 3 | 14125W1 | 2 Å | 5 | 400 |
| 4 | 14125W3 | 10 Å | 5 | 400 |

На рис. 3.4 представлены спектры вторичного излучения эпитаксиальной пленки ZnSe толщиной $\sim 1 \mu\text{m}$ и образцов, содержащих нанопроволоки ZnSe различной толщины (образцы №2, 4, табл.3.1) при возбуждении лазером с $\lambda = 441.6 \text{ nm}$. Как видно из рисунка, узкие пики LO-фононных повторений ($n = 5$) расположены на широком основании, которое представляет собой кривую люминесценции с максимумом при $E = 2.68 \text{ eV}$ (для эпитаксиальной пленки), что соответствует ширине запрещенной зоны объемного ZnSe.

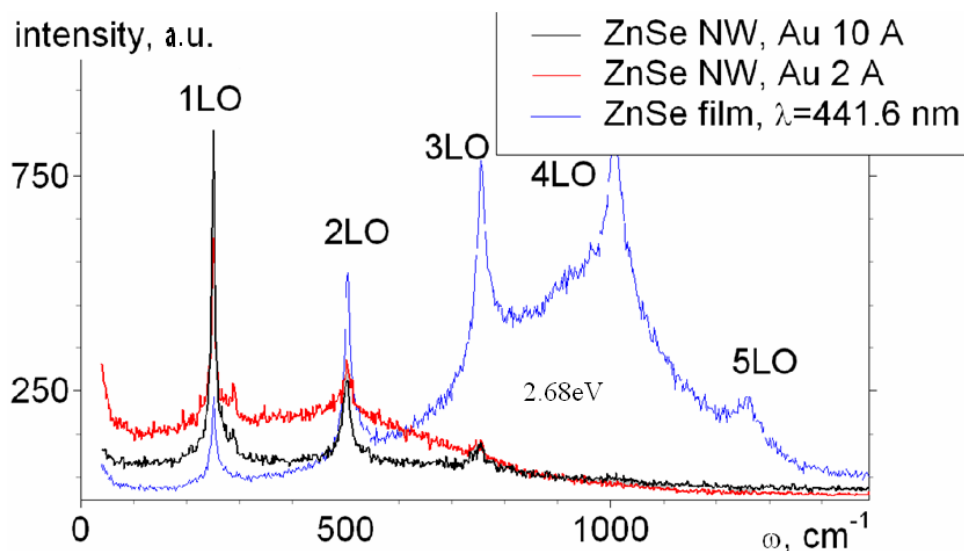


Рис. 3.4. Сопоставление спектров вторичного излучения для ZnSe пленки и образцов, содержащих нанопроволоки ZnSe с толщиной слоя катализатора 2А и 10А.

Спектры структур №1 и №2 (таблица 3.1) с нанопроволоками ZnSe, в которых толщина пленки Au составляла 100 А, идентичны спектру пленки. Это, вероятно, связано с тем, что в этом образце наряду с нанопроволоками присутствует пленка ZnSe. Это предположение подтверждается измерениями коэффициента ИК отражения структуры №2 в области решеточных колебаний (Рис. 3.5). На рисунке видна полоса остаточных лучей от подложки GaAs с максимумом при 275 cm^{-1} и пленки ZnSe с максимумом при 212 cm^{-1} . В образце №3 с толщиной слоя Au 2А в спектре отражения

отсутствует полоса, соответствующая нанопроволокам ZnSe, что указывает на малую эффективную толщину материала (Рис. 3.5).

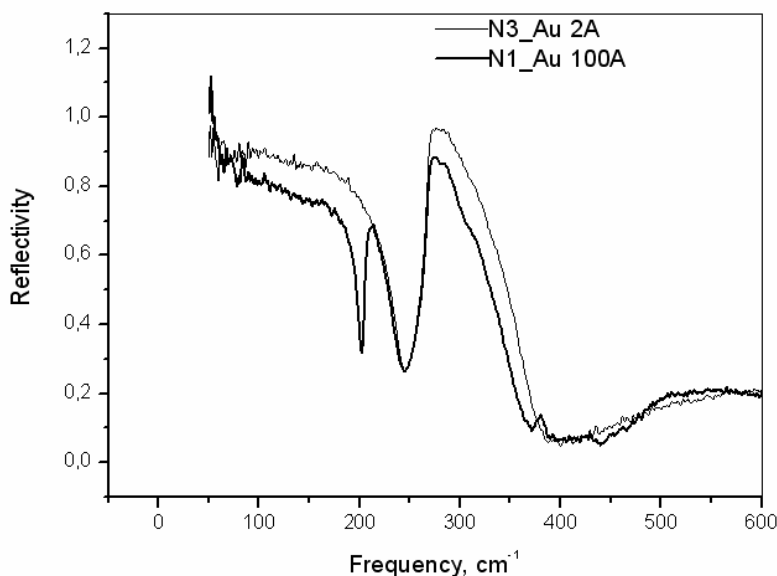


Рис. 3.5. Измерения коэффициента ИК отражения для образцов, содержащих нанопроволоки ZnSe с толщиной слоя катализатора 100А (жирная кривая) и 2А (тонкая кривая)

Спектры вторичного излучения образцов №3 (Au – 2А) и №5 (Au – 10 А), измеренные при возбуждении лазером He-Cd с $\lambda = 441.6 \text{ nm}$, приведенные на рис. 3.4., показывают узкие интенсивные пики, соответствующие LO фононам ZnSe с частотой 252 cm^{-1} ($\omega_{LO} = 31.2 \text{ meV}$). Максимум люминесценции образца №3, которая в образцах с нанопроволоками значительно слабее, чем в пленке ZnSe, соответствует энергии $E = E_i - 2\omega_{LO} = 2.74 \text{ eV}$, а образца №5 энергии $E = E_i - 3\omega_{LO} = 2.707 \text{ eV}$. LO фонные пики при энергиях меньших максимума люминесценции, смещенные на 2 и более ω_{LO} , связаны с каскадными переходами на локальные состояния в запрещенной зоне.

На спектрах данных образцов наблюдалось перераспределение интенсивности LO-фонных повторений, обусловленное изменением края зоны из-за размерного квантования в нанопроволоке (максимум

интенсивности в пленке приходится на 4LO, в то время как для образцов, содержащих нанопроволоки – на 1LO и 2LO). При совпадении 1LO с краем зоны вероятность релаксации возбужденных электронов увеличивается, давая, таким образом, вклад в интенсивность.

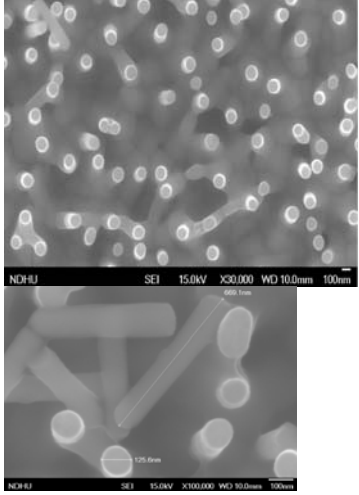
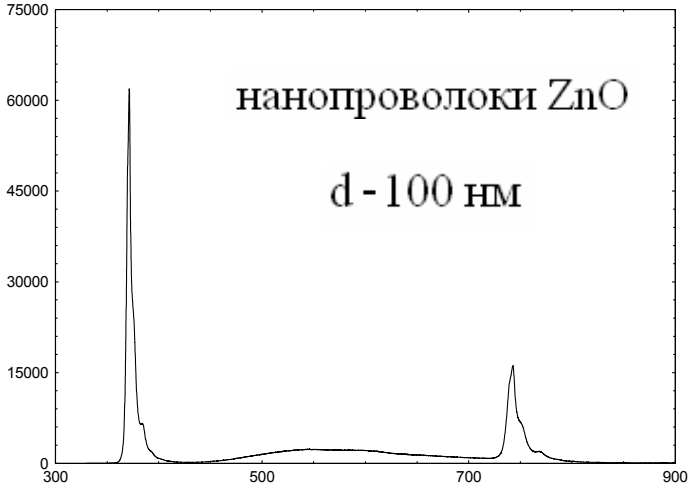
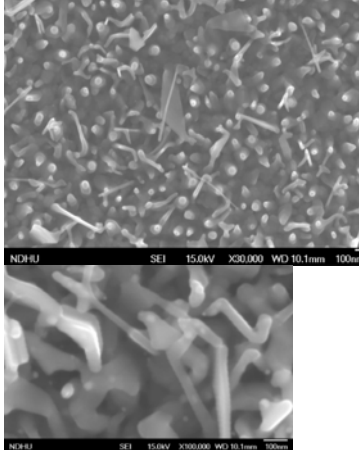
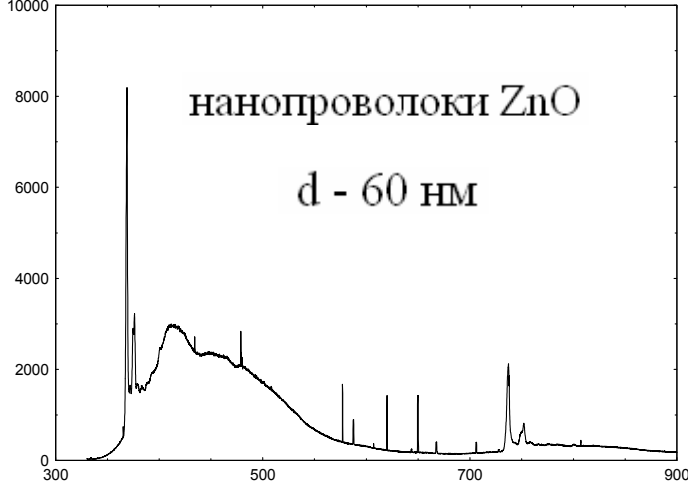
ZnO.

Также исследовались спектры вторичного излучения при комнатной температуре структур с нанопроволоками (НП) ZnO, а также структур сердцевина–оболочка ZnTe/ZnO при возбуждении Ar⁺-лазером с длинами волн 514.5 nm и 488 nm (нерезонансное КРС), а также He–Cd-лазером с длиной волны 325 nm (резонансное КРС). Характеристики данных образцов приведены в табл. 3.2. В табл. 3.3 представлены полученные изображения SEM, а также спектры люминесценции при низкой температуре для образцов, содержащих нанопроволоки ZnO.

Табл. 3.2

| Номер образца | Образец | Ориентация НП по отношению к подложке | Средний диаметр (<i>d</i>) и длина (<i>l</i>) НП ZnO и ZnTe и кристаллитов ZnO, nm |
|---------------|--|---|--|
| 1 | NWs ZnO/(100)Si N 1205-5 | Преимущественно перпендикулярно подложке | <i>d</i> = 98.3 <i>l</i> = 503.2 |
| 2 | NWs ZnO/(100)Si N 0908-15 | Произвольная | <i>d</i> = 59.8 <i>l</i> = 371.2 |
| 3 | NWs ZnO/Ni | » | <i>d</i> = 125 <i>l</i> = 5100 |
| 4 | NWs Сердцевина–оболочка ZnTe/ZnO (111) Si, N010908A | Преимущественное направление — перпендикулярно подложке | 20 (ZnTe) 5–10 (ZnO) |
| 5 | NWs Сердцевина–оболочка ZnTe/ZnO (111) GaAs, N040908A | Перпендикулярно подложке | 20 (ZnTe) 20 (ZnO) |

Табл.3.3

| № | Изображение SEM | Спектры люминесценции, 10К горизонтальная ось – длина волны (нм), вертикальная ось – интенсивность (отн.ед.) |
|---|---|--|
| 1 |  |  |
| 2 |  |  |

| | | |
|---|-----------------|--|
| 3 | Нет изображения | |
| 4 | | |
| 5 | | |

В нанопроволоках ZnO были определены частоты оптических фононов E_2 (low), E_2 (high), поперечных оптических фононов A_1TO и продольных

оптических мод, имеющих смешанную симметрию A_1LO-E_1LO . Во всех структурах с НП ZnO обнаружены поверхностные оптические моды (SOP). В структурах ZnTe/ZnO при возбуждении He–Cd-лазером обнаружены поперечная и продольная моды ZnTe и ZnO. Спектр КРС образца с НП ZnO/Ni (образец № 3, табл. 3.2) при нерезонансном возбуждении Ar^+ -лазером с длиной волны 514.5 nm показан на рис. 3.6. На спектре видны полосы, соответствующие модам E_2 (low) при частоте 98 cm^{-1} , E_2 (high) при частоте 437 cm^{-1} , мода при частоте 382 cm^{-1} , которую мы связываем с поперечной модой A_1TO , и моды второго порядка при частотах 334 и 560 cm^{-1} , а также интенсивная мода при частоте 1147 cm^{-1} , которая является LO-модой второго порядка $2LO$ ($A_1LO = 574\text{ cm}^{-1}$ в объемном ZnO). Как видно из рисунка, при нерезонансном возбуждении в спектре КРС доминируют неполярные моды E_2 .

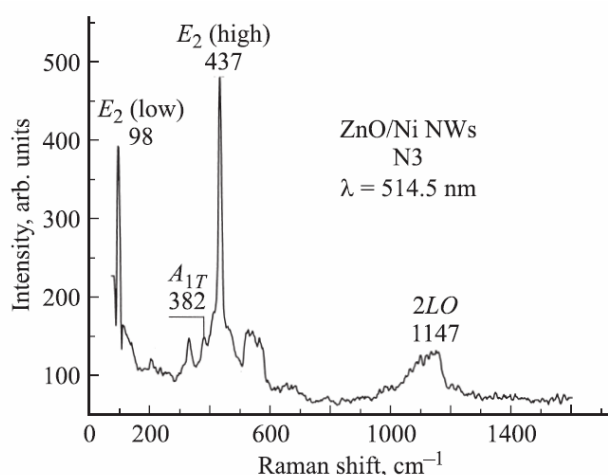


Рис. 3.6. Спектр КРС образца с НП ZnO/Ni (образец № 3, табл. 3.2) при нерезонансном возбуждении Ar^+ -лазером с длиной волны 514.5 nm.

На рис. 3.7 показан спектр КРС этого же образца при возбуждении He–Cd-лазером с длиной волны 325 nm. Энергия возбуждения в данном случае превышает ширину запрещенной зоны ZnO объемного материала на 440 meV. Таким образом, реализуются условия резонансного рассеяния. Из рисунка видно, что многофононные повторения LO-моды с частотой 575 cm^{-1} налагаются на широкую полосу люминесценции. Частота этой моды

очень близка к моде $A_{1L}LO$ объемного ZnO. Мы полагаем, что процесс взаимодействия горячих электронов с LO-фононами происходит в рамках каскадной модели. На этом же графике видна мода при частоте 459 cm^{-1} , отнесенная к поверхностным оптическим фононам (SOP).

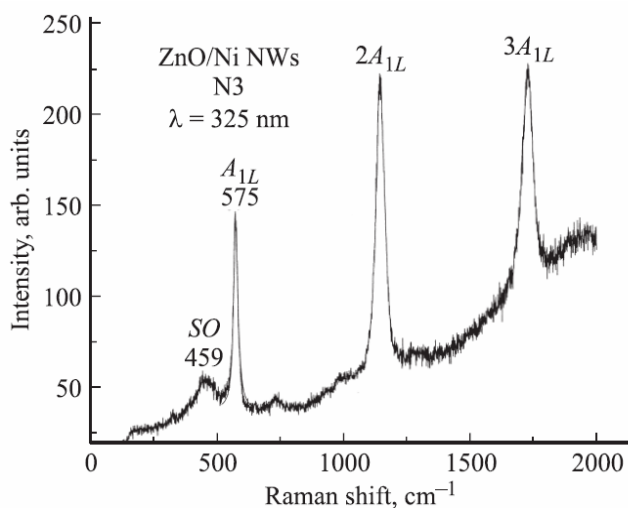
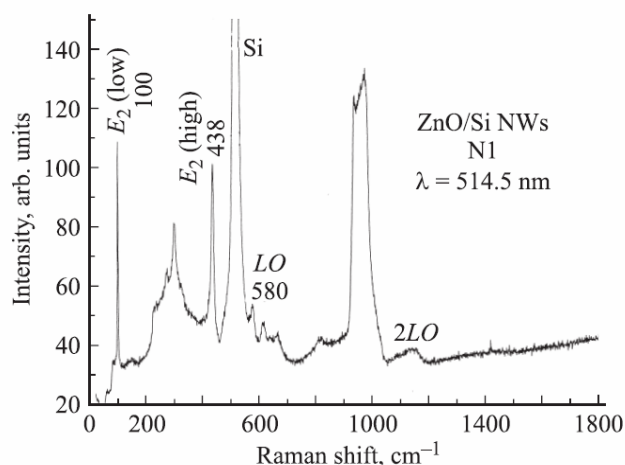


Рис.3.7. Спектр КРС образца с НП ZnO/Ni (образец № 3, табл. 3.2) при резонансном возбуждении Ag^+ -лазером с длиной волны 325 nm.

На рис. 3.8 приведен спектр КРС образца с НП ZnO/Si (образец 1 в табл. 3.2) при возбуждении Ag^+ -лазером ($\lambda = 514.5\text{ nm}$). На этом спектре видны интенсивные моды E_2 (low) при частоте 100 cm^{-1} E_2 (high) при частоте 438 cm^{-1} , LO- и 2LO-моды при частотах 580 cm^{-1} и 1150 cm^{-1} , оптический фонon, связанный с подложкой Si, при частоте 521 cm^{-1} и его второй порядок в виде широкой полосы при частоте 940 cm^{-1} . Интенсивная полоса при 303 cm^{-1} , также, очевидно, связана с Si. Как видно из рисунка, при нерезонансном возбуждении в спектре КРС доминируют неполярные моды



E_2 .

Рис. 3.8. Спектр КРС образца с НП ZnO/Si (образец 1 в табл. 3.2) при нерезонансном возбуждении Ag^+ -лазером с длиной волны 514.5 nm.

При возбуждении лазером He–Cd (рис. 3.9) видны многофононные повторения LO-фононов с частотой 577.8 cm^{-1} . На врезке рис. 3.9 отчетливо видна мода при частоте 460 cm^{-1} , которую мы также связываем с поверхностными оптическими фононами. Разброс значений частот LO-фононов, измеренных в разных точках образца, составляет $\pm 2\text{ cm}^{-1}$. В этом образце в спектрах КРС проявляется продольная мода смешанной симметрии A_1LO-E_1LO . Частота LO-моды не изменяется и в том случае, когда образец повернут на 90° .

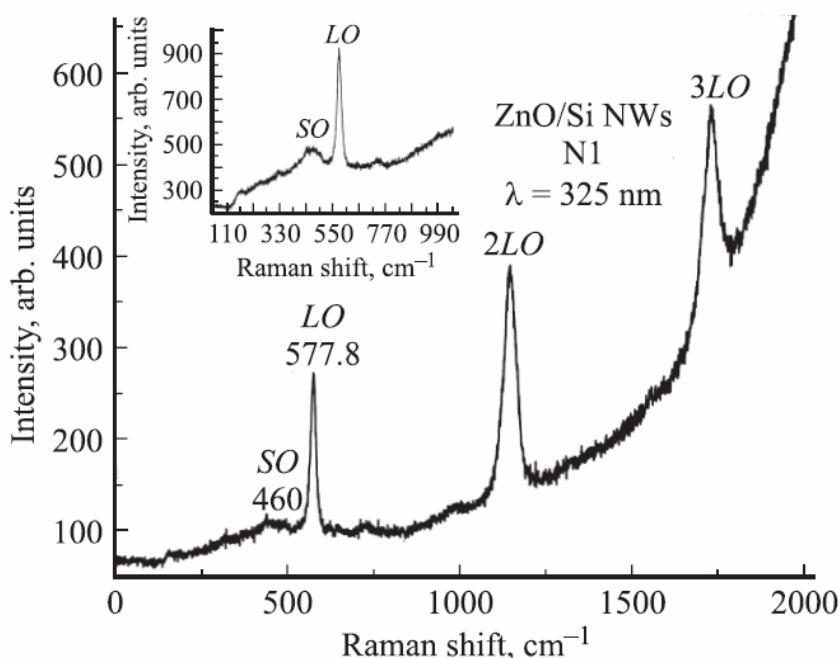


Рис. 3.9. Спектр КРС образца с НП ZnO/Ni (образец 1 в табл. 3.2) при резонансном возбуждении Ag^+ -лазером с длиной волны 325 nm .

Спектр «горячей» люминесценции образца с НП ZnO/Si (2, табл. 3.2) при возбуждении He–Cd лазером представлен на рис. 3.10. Частота LO-фонона равна 576 cm^{-1} . Поверхностная мода имеет частоту 470 cm^{-1} .

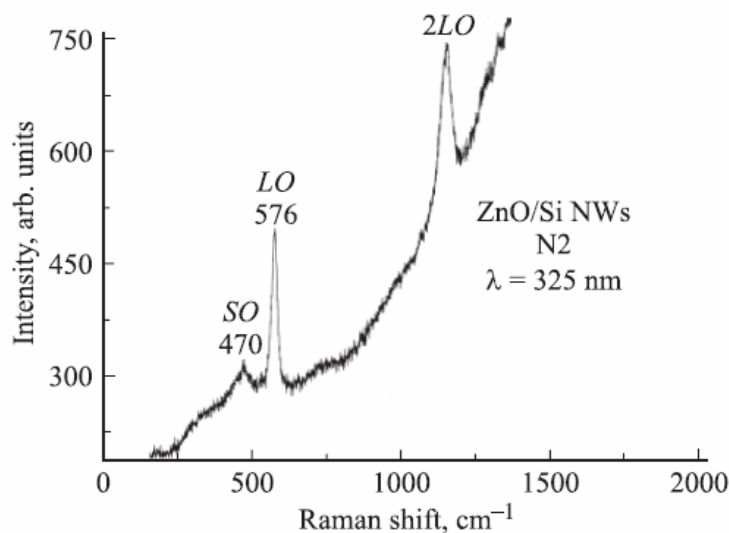


Рис. 3.10. Спектр «горячей» люминесценции образца с НП ZnO/Ni (образец 1 в табл. 3.2) при резонансном возбуждении Ar^+ -лазером с длиной волны 325 nm.

При мощности излучения на образце 0.1 mW можно исключить локальный нагрев ансамбля НП. Мощность варьировалась в пределах 0.12 mW–0.012 mW и изменений частот LO-фононов в экспериментах не было обнаружено.

Спектр КРС-образца сердцевина–оболочка НП ZnTe/ZnO при возбуждении Ar^+ -лазером с $\lambda = 514.5$ nm приведен на рис. 3.11. На спектре видны только узкие линии LO фонных повторений ZnTe ($\omega_{LO} = 203.8$ cm⁻¹) на фоне краевой люминесценции.

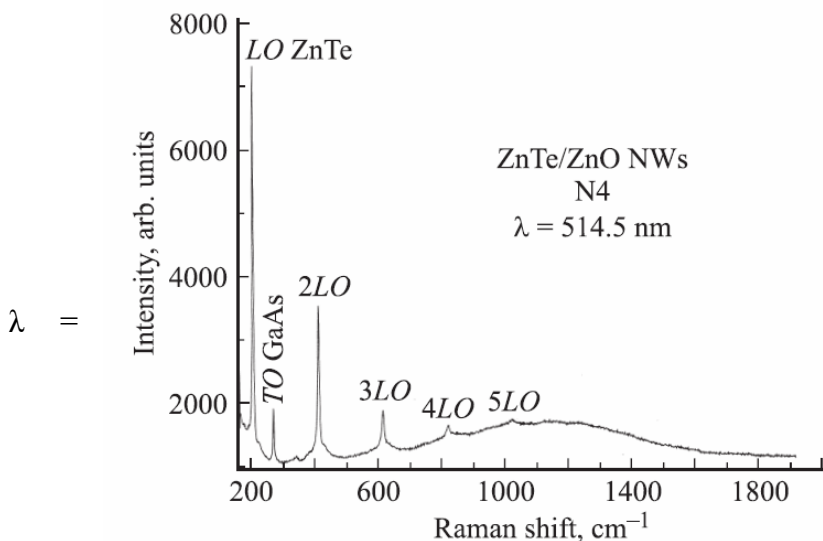
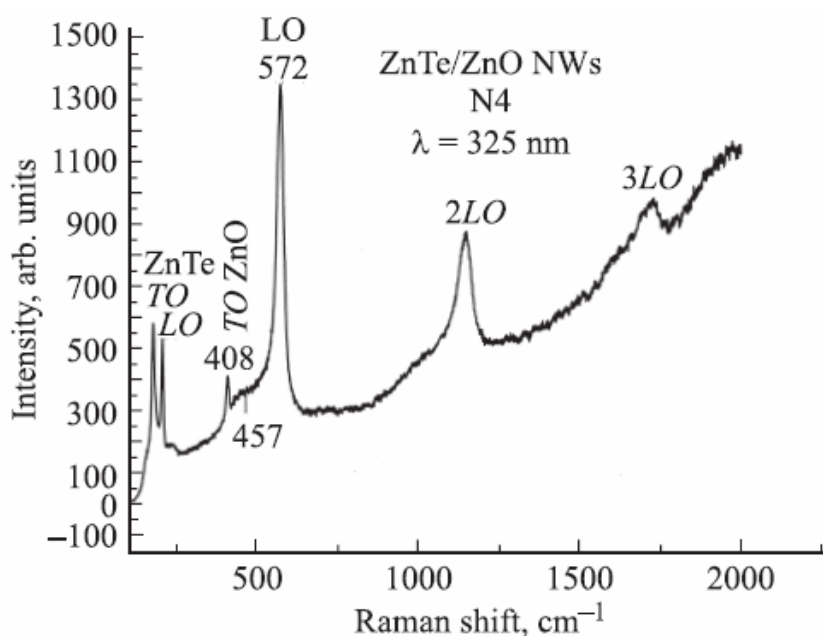


Рис. 3.11. Спектр КРС-образца сердцевина–оболочка НП ZnTe/ZnO при возбуждении Ar^+ -лазером с 514.5 nm.

При возбуждении He–Cd-лазером с $\lambda = 325 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 3.12) в спектре КРС видны многофононные повторения LO-фононов ZnO с частотой 572 cm^{-1} , налагающиеся на широкую полосу люминесценции. Кроме того, в спектре видны моды при частотах 176, 205 и 408 cm^{-1} . Эти частоты с хорошей точностью соответствуют ТО- и LO-фононам ядра ZnTe и ТО-фонону кристаллитов ZnO соответственно. Красный сдвиг на 2 cm^{-1} LO-фононов ZnO, возможно, связан с деформацией растяжения из-за разницы в постоянных решетки ZnTe и ZnO. На спектре видна особенность при частоте 457 cm^{-1} , которая может быть связывана с интерфейсной модой.



3.12. Спектр КРС образца сердцевина-оболочка ZnTe/ZnO при возбуждении He-Cd лазером 325 нм

3.2. Краевая люминесценция нанопроволок ZnSe, ZnTe.

Экспериментально зарегистрировано увеличение ширины запрещенной зоны при переходе от объемного материала полупроводника к нанопроволокам. Для образцов, содержащих нанопроволоки ZnSe голубой сдвиг краевой люминесценции в образце с самым тонким слоем Au (2 Å) составляет 60 meV, в образце с толщиной слоя Au 10 Å этот сдвиг равен 27

meV. Согласно [29] голубой сдвиг краевой фотолюминесценции составляет 120 meV при $T = 300$ K в нанопроволоках ZnSe диаметром 25 нм, синтезированных методом электро-химического осаждения. В нанопроволоках ZnSe диаметром 5 nm, синтезированных химическим методом, этот сдвиг был равен 160 meV [33]. Такие большие смещения максимума фотолюминесценции в структурах синтезированных химическими методами из раствора, возможно, связаны с неконтролируемым уменьшением их эффективной толщины в результате окисления поверхности нанопроволок: ядро ZnSe в оболочке окисла ZnO. В [34] наблюдался значительный голубой сдвиг максимума излучения зона-зона в квантовых точках ZnSe, помещенных в стеклянную матрицу, при уменьшении их размеров. Сдвиг энергии краевой люминесценции в сторону больших энергий в образцах с нанопроволоками связан с влиянием размерного квантования на электронный спектр. Исходя из величины голубого сдвига 60 meV для образца с самыми тонкими проволоками, оценен радиус квантовой проволоки. Голубой сдвиг возникает в результате конфайнмента электронно-дырочной пары и описывается выражением вида $\Delta E = (\hbar^2 k^2) / 2\mu$, где μ – приведённая масса электрона и дырки, а волновой вектор k определяется из граничного условия. Для квантовой проволоки цилиндрической формы, окружённой бесконечным барьером, k находится из условия $J_0(k\rho) = 0$, где J_0 функция Бесселя нулевого порядка, ρ – радиус проволоки. Для наименьшего корня функции J_0 произведение $k\rho = 2.405$. Подставив это соотношение в выражение для ΔE , а также используя значение приведённой массы для электрона и лёгкой дырки ZnSe $\mu = 0.1 m_0$, m_0 – масса свободного электрона, получим $\Delta E = 28.9 (\hbar^2 / m_0 \rho^2)$. Подставив в это выражение значение голубого сдвига для образца с самыми тонкими проволоками $\Delta E = 60$ meV, получим $\rho \approx 61$ Å. Это значение хорошо согласуется с данными электронной микроскопии для исследованного образца [26].

Для нанопроволок ZnTe максимум краевой люминесценции для всех

спектров соответствует энергии E_0 , равной 2.28 eV. Таким образом, голубой сдвиг по отношению к объемному ZnTe составляет 0.03 eV. Диаметр КП, вычисленный аналогично методу, использованному для ZnSe, равен 25 nm.

3.3. Стоксовая и антистоксовая области спектра «горячей» люминесценции нанопроволок ZnTe.

Экспериментально исследовалось влияние условий резонанса по рассеянному свету на относительную интенсивность стоксовых (S) линий многофононного рассеяния, а также на отношение интенсивностей антистоксовых и стоксовых линий при изменении энергии возбуждающего излучения для нанопроволок ZnTe. Анализировалась зависимость относительной интенсивности линий mLO от порядка m в условиях, далеких от резонанса.

Анализировалось отношение интенсивностей стоксовых и антистоксовых линий спектров КРС при энергиях возбуждающих фотонов 2.18, 2.33, 2.41 и 2.54 эВ. Антистоксовы спектры квантовых проволок ZnTe приведены на рис. 3.12. Спектры измерялись в едином цикле с соответствующими стоксовыми спектрами, так что мощность лазера была одинаковой. Отношение интенсивностей в нерезонансном случае КРС пропорционально заселенности колебательных состояний и определяется формулой:

$$I_{aS}/I_S = [(\omega_{\text{laser}} + \omega_{\text{RAM}})/(\omega_{\text{laser}} - \omega_{\text{RAM}})]^4 \exp(-\hbar\omega_{\text{RAM}}/kT) \quad (2.1).$$

Зависимости отношения I_{aS}/I_S от сдвига частот линий mLO относительно энергий возбуждения для S- и aS-спектров в квантовых проволоках ZnTe представлены в логарифмическом масштабе на рис. 3.13. На данном рисунке также приведена теоретическая зависимость, рассчитанная по формуле (2.1).

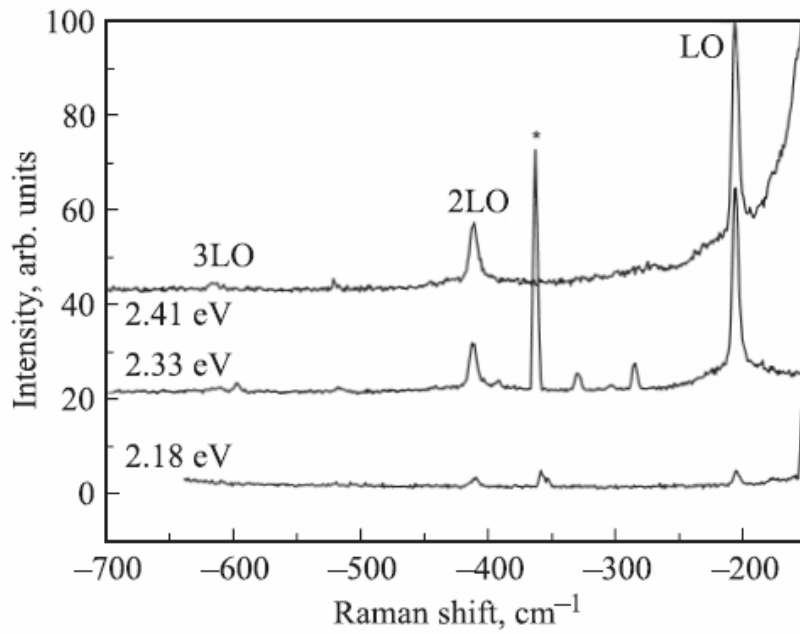


Рис. 3.12. Антистоксовы спектры КРС квантовых проволок ZnTe при различных энергиях возбуждения. Звездочкой обозначена разрядная линия.

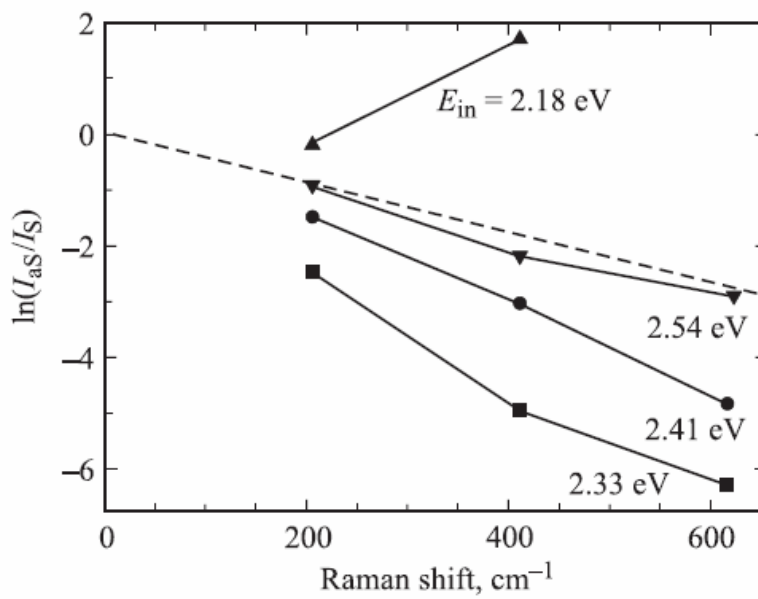


Рис. 3.13. Отношение интенсивностей антистоксовых и стоксовых линий в зависимости от сдвига частот линий mLO для различных энергий возбуждения квантовых проволок ZnTe. Штриховая линия – расчет по формуле (2.1).

Энергии рассеянных фотонов для стоксовых и антистоксовых процессов равны соответственно $E_{in} - m\hbar\omega_{LO}$ и $E_{in} + m\hbar\omega_{LO}$. Для энергии возбуждения 2.18 эВ, соответствующей случаю $E_{in} < E_0$ интенсивность антистоксовых линий квантовых проволок ZnTe больше, чем стоксовых для $m = 1, 2$, т.к. энергия рассеянного света при антистоксовом рассеянии приближается к энергии электронного перехода $E_0 = 2.28$ эВ, а при стоксовом – удаляется. Этим объясняется нахождение экспериментальных точек на рис. 3.13 выше расчетной кривой. Остальные экспериментальные данные на рис. 3.13 относятся к случаю $E_{in} > E_0$. При $E_{in} = 2.33$ eV резонанс по рассеянному свету, как показано выше, наступает при $m = 2$ (рис. 3.2, 3.3), что приводит к значительному усилению интенсивности стоксовых линий. Поэтому точки, соответствующие этой энергии возбуждения, расположены значительно ниже теоретической кривой (рис. 3.13). В этом случае для $m = 2$ и 3 отношение стоксовых и антистоксовых интенсивностей на два порядка больше, чем в классическом, нерезонансном случае. С ростом энергии возбуждения резонанс по рассеянному свету наступает при энергиях, меньших E_{in} на $m\hbar\omega_{LO}$. Так, при $E_{in} = 2.41$ eV резонанс достигается при $m = 5$ (рис. 3.3), а при $E_{in} = 2.54$ eV при $m = 10$. Поэтому по мере увеличения энергии возбуждения резонансный член в уравнении (2.1) оказывает все меньшее влияние на интенсивность линий I_S для малых значений m . Из рис. 3.13 видно, что при $E_{in} = 2.54$ eV ход зависимости $I_{aS} = I_S$ приближается к расчетной кривой.

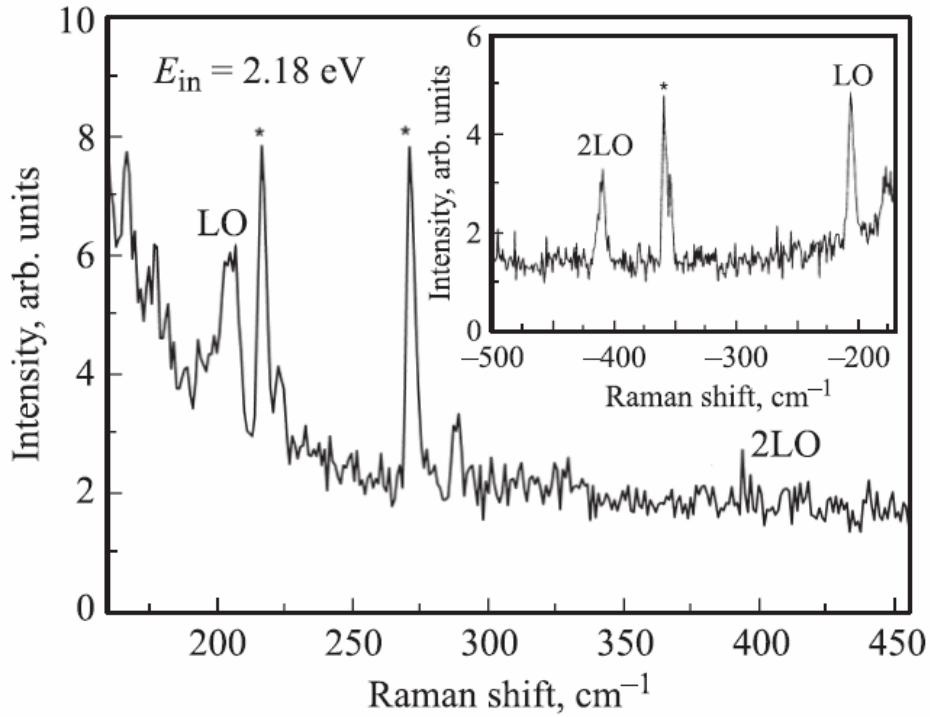


Рис. 3.14. Стоксов и антистоксов (на вставке) спектры КРС квантовых проволок ZnTe при энергии возбуждения $E_{in} = 2.18 \text{ eV}$. Звездочками обозначены разрядные линии.

При энергии возбуждения $E_{in} = 2.18 \text{ eV}$, что соответствует условию $E_{in} < E_0$, на стоксовом спектре КРС видна одна линия LO-фонона, а на антистоксовом видны интенсивные линии 1LO и 2LO (рис. 3.12, 3.14). Нужно отметить, что резонансное усиление линий распространяется за пределы обертонов. Это может быть связано с уширением полосы люминесценции. Полуширина этой полосы, равная 50 meV , в 2 раза превышает энергию фонона. Таким образом, это уширение может влиять на обертоны, соседние с резонансным.

Существует конкуренция между резонансным процессом и монотонным спадом интенсивности линий $m\text{LO}$ с увеличением номера m . Согласно [35], интенсивность линий $m\text{LO}$ пропорциональна произведению резонансного члена при $m\hbar\omega_{\text{LO}}$ и члена, который уменьшается как m^{-n} ,

$$I_{m\text{LO}} \sim |(E_0 + m\hbar\omega_{\text{LO}} - E_{in})^{-2}| * m^{-n} \quad (2.2)$$

Чтобы исключить влияние резонансных процессов, был проанализирован спад интенсивности линий mLO, далеких от резонансной энергии $E_0 = 2.28 \text{ eV}$. Это спектры КРС квантовых проволок ZnTe при возбуждении энергиями фотонов 2.54 и 2.62 eV. В первом случае максимум люминесценции должен был бы наблюдаться при $m = 10$, а во втором при $m = 13$. Поэтому спад интенсивности линий mLO с малыми значениями m определяется в значительной степени вторым членом уравнения (2.2). Относительные интегральные интенсивности линий mLO в зависимости от порядкового номера m для КП ZnTe представлены на рис. 3.13. Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую с тангенсом угла наклона, равным 1.2. Расчеты показывают [36], что эффективность рассеяния пропорциональна q^{-4} , где q волновой вектор фонона. Процессы, которые включают много фононов, и, следовательно, большие q , должны быть слабее. Из наших данных следует, что $I_m \propto m^{-n}$, где $n = 1.2$; по данным работы [35] $n = 1 - 1.8$. Нужно иметь в виду, что электрон может релаксировать ко дну зоны проводимости, испуская LO-фононы с разнонаправленными волновыми векторами [36], что ослабляет зависимость эффективности рассеяния от m .

3.4. Сдвиг частоты nLO-фонона в спектрах «горячей» люминесценции нанопроволок ZnSe, ZnTe.

Обычно предполагалось, что при LO-фононных повторениях частоты максимумов пиков кратны частоте LO-фонона [7, 40]. Однако, нами было обнаружено, что значения частоты пика «nLO-фонона» отличается относительно величины $n\hbar\omega_{LO}$. Для ZnSe этот эффект максимален, когда частоты пика «nLO-фонона» попадают в область частот краевой люминесценции (рис. 3.15).

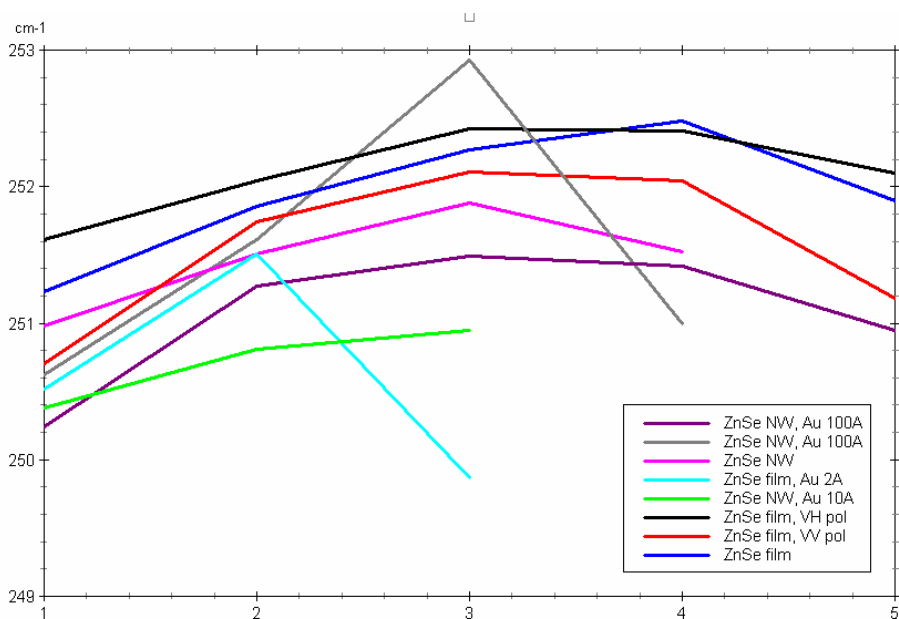


Рис. 3.15 Частота LO фонона в зависимости от номера пика для образцов, содержащих ZnSe нанопроволоки

В структурах, содержащих нанопроволоки ZnTe, также обнаружен подобный сдвиг частоты пика nLO-фонона, коррелирующий с люминесцентным пиком. На рис. 3.13 приведены спектр ZnTe и величины отклонения измеренной частоты nLO от величины ω_0 (частота 1LO). Наблюдается корреляция между сдвигом частоты LO-фонона и областью частот краевой люминесценции.

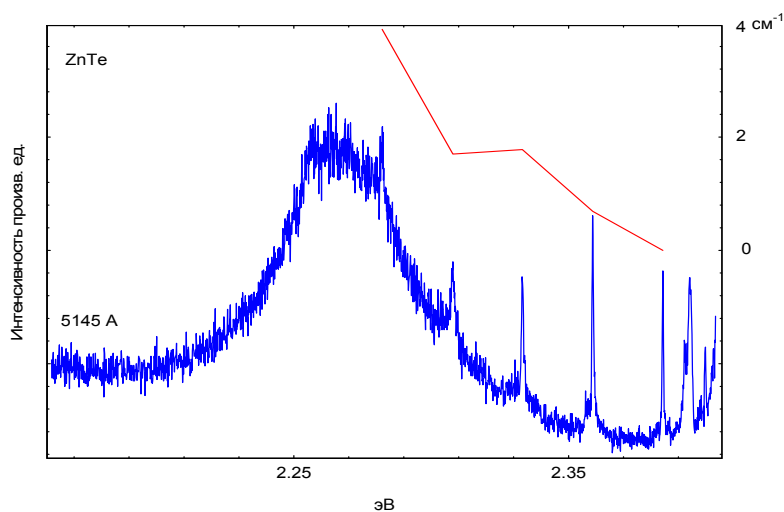


Рис.3.16 Изменение частоты LO-фонона (верхняя кривая) в зависимости от номера пика для образцов, содержащих ZnTe нанопроволоки.

В полярных полупроводниках, когда концентрация носителей велика, возможно взаимодействие фононов с носителями заряда (плазмон-фононное взаимодействие) [37]. В результате такого взаимодействия частота LO фонона может увеличиваться. Вполне возможно, что в наших исследованиях так же проявляется это плазмон-фононное взаимодействие. Для проверки были исследованы спектры резонансного КРС монокристалла твердого раствора ZnMgTe (рис. 3.17).

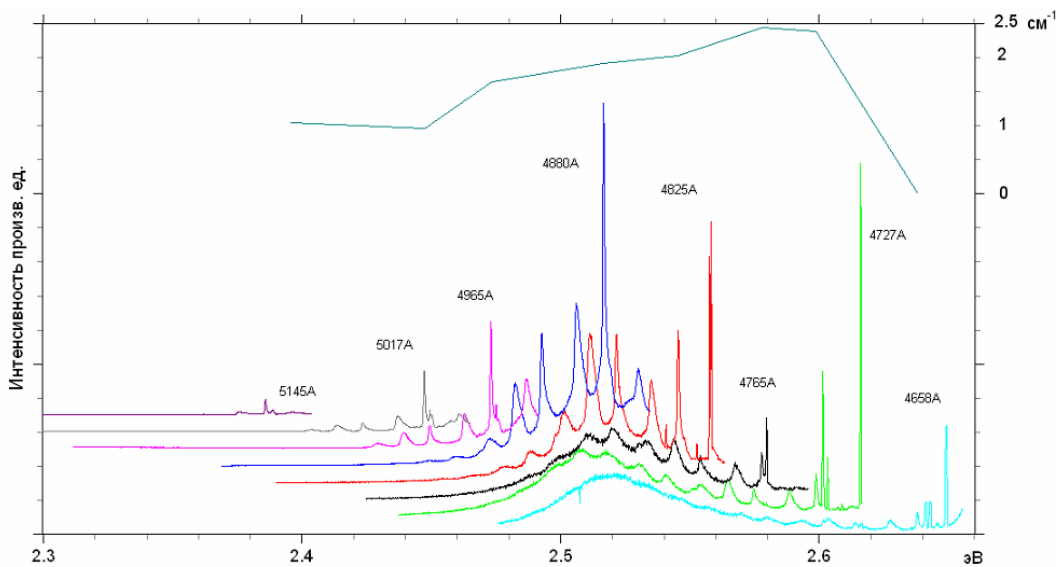


Рис.3.17. Изменение частоты LO-фонона (верхняя кривая) в зависимости от энергии возбуждающего излучения.

Верхняя кривая – зависимость сдвига частоты LO от частоты возбуждающей линии лазера. Наблюдается связь между величиной сдвига и приближением возбуждающей линии лазера к области частот краевой люминесценции. Таким образом, из эксперимента видно, что при приближении частоты как nLO, так и LO линий к краю полосы поглощения происходит увеличение их частот.

Оценим концентрацию носителей для ZnTe (рис. 3.14). Известно, что в полярных полупроводниках, при высокой концентрации носителей, когда плазменная частота $\omega_p = \left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon_\infty m^*} \right)^{\frac{1}{2}}$ становится сравнимой с частотой ЛО-фонона возникает резонансное взаимодействие с образованием смешанных плазмон-фононных мод (рис 3.18).

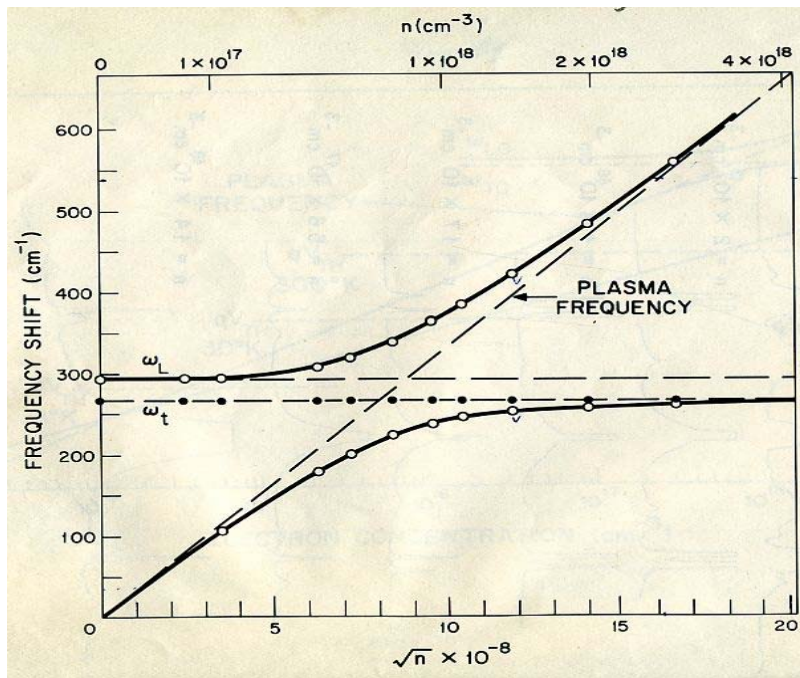


Рис. 3.18 Частотная зависимость плазмон-фононных мод от концентрации носителей для GaAs [38].

Частотная зависимость плазмон-фононных мод от плазменной частоты описывается выражением:

$$\omega_{\pm}^2 = \left\{ (\omega_p^2 + \omega_{LO}^2) \pm \left[(\omega_p^2 - \omega_{LO}^2)^2 + 4\omega_p^2(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} / 2 \quad (2.3)$$

Используя выражение (2.3), формулу для частоты плазменного колебания и данные для ZnTe [39] получаем, что сдвиг частоты ЛО-фонона на 2см^{-1} соответствует концентрации носителей $(3 \pm 1) \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$.

3.5. Спектры «горячей» люминесценции коллоидных частиц CdSSe.

Влияние пространственного ограничения на спектр оптических фононных мод и их взаимодействие с электронными (экситонными) состояниями еще является предметом дискуссий [41, 42, 43, 44]. Были проведены эксперименты с ноль-мерными структурами – наночастицами на основе полупроводников A_2B_6 . Возможно, что одной из главных причин разногласий между данными различных исследований, а также расхождений между экспериментальными данными и теоретическим расчетом, является изменение упругих свойств нанообъектов при уменьшении их размера до некоторого критического, когда колебательные свойства нанообъектов определяются не атомами в объеме, а поверхностными атомами, количество которых становится соизмеримым с числом объемных и даже преобладает при диаметре наночастиц, равном примерно 2 нм [44, 45].

Были исследованы квантовые точки на основе полупроводников A_2B_6 (CdSSe). Целью данных экспериментов было исследование кристалличности структуры, а также колебательных свойств объектов при понижении размерности. Халькогениды кадмия обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне. Нами изучались ультрамалые (меньше 2-3 нм) коллоидные частицы халькогенидов кадмия. Подобные структуры также представляют интерес в силу изучения элементарных возбуждений (фононов, экситонов) в условиях сильного пространственного ограничения. Исследовались спектры КРС ультрамалых наночастиц CdSSe, приготовленных в воде методами коллоидной химии [46, 47]. Как было установлено в [46, 47], при использовании в качестве стабилизатора неразветвленного полиэтиленimina (ПЭИ) удается получить ультрамалые (размером ~ 1.9 нм) наночастицы CdS и CdSe, а также их твердые растворы, характеризующиеся узким распределением по размеру. ПЭИ выполняет роль структуронаправляющего агента при формировании НЧ халькогенидов кадмия, способствуя образованию достаточно uniformных НЧ размером

порядка 1,8 нм, процесс приготовления описан подробно в [48]. В наноструктурах столь малого размера становится возможным изучение элементарных возбуждений – фононов, экситонов – в условиях сильного пространственного ограничения, что является важным в рамках нашей задачи. Средний размер исследуемых частиц определяется из положения первого максимума E_1 в спектрах оптического поглощения (рис. 3.19) и приведенного в [48] эмпирического полинома $E_1(d) = 1.858 + (0.220d^2 + 0.008d + 0.373)^{-1}$, полученного аппроксимацией данных электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и оптического поглощения, взятых из различных источников. Определенные таким методом средние размер и разброс частиц CdSSe по размеру составили соответственно 1.9 нм и 18-20%.

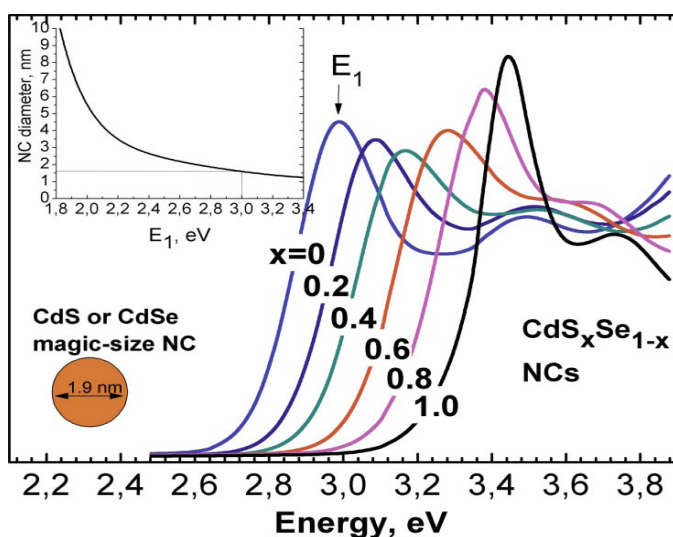


Рис.3.19. Спектры оптического поглощения и коллоидных наночастиц CdS_xSe_{1-x}, стабилизированных ПЭИ: x = 0, 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 и 1.

Спектры КРС на продольных оптических (LO) фононах исследуемых коллоидных наночастиц CdS_xSe_{1-x} (рис. 3.20) характеризуются полосами в области продольных оптических колебаний CdSe $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ и CdS $\sim 300 \text{ см}^{-1}$, характерных для твердых растворов CdS_xSe_{1-x}. Заметное низкочастотное

смещение ($\sim 10 - 15 \text{ см}^{-1}$) относительно колебания объемного кристалла $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ [49] и большая полуширина ($\sim 20 - 25 \text{ см}^{-1}$) моды CdSe для образцов с $x = 0, 0.2$ и 0.4 согласуется с ожидаемым сильным пространственным ограничением продольных оптических колебаний в ультрамалых наночастицах размером всего лишь несколько постоянных решетки. Частотное положение LO колебания в данных ультрамалых НЧ коррелирует с расчетными значениями для ультрамалых кластеров CdSe и CdS , а спектральная форма полосы приближается к спектру НЧ CdTe в работе [50], структура которых была идентифицирована как аморфоподобная. Усиление вклада фононов с ненулевым волновым вектором вполне может объяснить наблюдаемые в данной работе существенное смещение и уширение фононных пиков относительно значений для массивных кристаллов. Кроме того, для наночастиц столь малого размера со значительной или даже доминирующей долей поверхности вклад поверхностной колебательной моды может быть существенным и давать дополнительное смещение и уширение.

Расчет колебательного спектра КРС на оптических фонах ультрамалых наночастиц кремния [44] предполагает три ключевых фактора:

- (i) вклад фононов с ненулевым волновым вектором,
- (ii) уменьшение постоянной решетки вследствие эффекта поверхностного натяжения в наночастицах и
- (iii) ослабление упругих констант межатомного взаимодействия, обусловленное присутствием значительного числа не полностью координированных поверхностных атомов.

Последний эффект приводит к смягчению колебательных мод и является, по мнению авторов работы [44], основным фактором, ответственным за низкочастотный сдвиг пика в спектре КРС. Что же касается уширения фононного пика, то не менее важным является эффект ангармонизма. Из-за малости (в сравнении с длиной свободного

пробега/когерентности фонона) кристаллического объема, в котором могут распространяться колебательные возбуждения решетки (фононы) в наночастицах, и определенного разупорядочения/структурной неоднородности на поверхности наночастиц, усиливается затухание колебаний и связанное с ним уширение фононного пика. Определяющим фактором для полуширины фононного пика является именно состояние границы раздела наночастицы и окружающей среды (матрицы, раствора, лиганда). Так, для наночастиц CdSe, стабилизированных молекулами органического полимера (желатины), при пассивации (покрытии) их оболочкой из другого полупроводника CdS или ZnS наблюдалось существенное (до 50%) сужение пика LO колебания ядра. Данный эффект объяснялся как результат уменьшения затухания фононов ядра на границе ядра, при формировании интерфейса с жесткой кристаллической структурой, обеспечивающей полную координацию поверхностных атомов, близкую по силе связи к атомам внутри ядра. Уменьшение частоты оптических колебаний с уменьшением размера наночастиц может быть следствием увеличения амплитуды колебаний (при)поверхностных атомов. Отметим, что характер колебательного спектра заметно отличается именно при размере наночастиц 1.7 - 1.9 нм, в то время как РКРС спектры наночастиц размером 2 нм и больше сохраняют форму, близкую к массивным кристаллам. Таким образом, упомянутые выше экспериментальные и теоретические результаты, дают основания предполагать существенную роль ангармонизма колебаний, обусловленного присутствием существенной доли поверхностных атомов (до 50% в данных наночастицах), в уширении фононных пиков КРС. Характер спектра КРС существенно изменяется в НЧ с $x = 0.6, 0.8$ и 1.0 (рис. 3.20). Полоса основного колебания (компоненты доминирующей концентрации CdS) заметно уже, чем полоса CdSe для $x = 0, 0.2$ и 0.4 , и ее сдвиг, относительно положения в объемном кристалле соответствующего компонентного состава, незначителен - всего несколько см^{-1} . Наблюдаемые параметры полосы CdS свидетельствуют о существенно более слабом

пространственном ограничении соответствующего колебания (CdS). Данное наблюдение может быть связано с резонансным возбуждением в последних трех образцах фракции более крупных НЧ, имеющих более длинноволновый край оптического поглощения. Действительно, в спектрах этих образцов (рис. 3.20) заметны слабые особенности $\sim 440 - 460$ нм, т.е. гораздо ниже по энергии основного максимума поглощения, соответствующего основной фракции ультрамалых наночастиц размером 1.9 нм. Эти особенности с большой вероятностью обусловлены небольшой фракцией наночастиц более крупного размера (3 - 4 нм). Именно резонанс возбуждающей линии (442 нм) с данной фракцией этих крупных наночастиц при одновременном ослаблении резонанса с основной фракцией ультрамалых наночастиц, край поглощения которых уходит от резонанса для $x > 0.4$ (рис. 3.20), и позволяет этой немногочисленной фракции давать доминирующий вклад в спектр КРС.

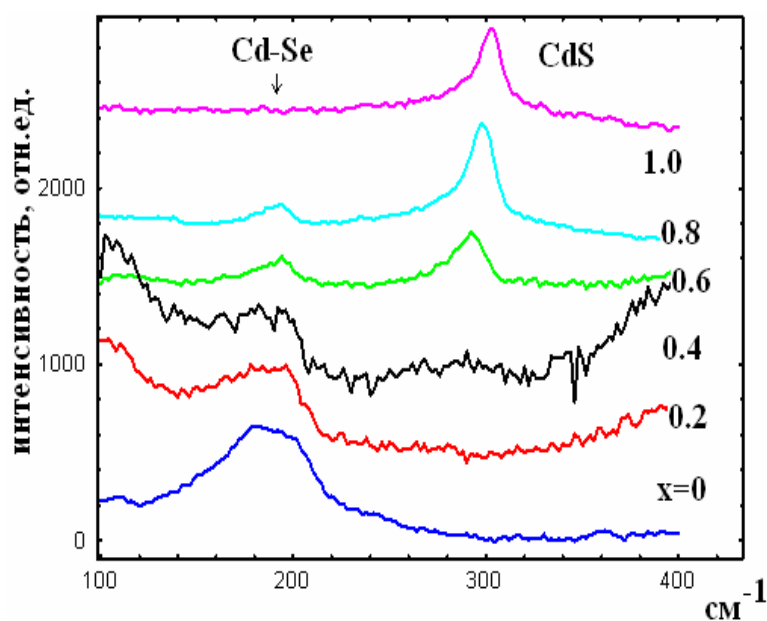


Рис. 3.20. Спектры комбинационного рассеяния коллоидных НЧ CdS_xSe_{1-x} . Длина волны возбуждения 442 нм

Сравнение зависимости между составом НЧ $CdS_xSe_{1-x}(x)$ и положением пиков LO CdS и LO CdSe (рис. 3.21), полученной при возбуждении длиной волны 458 нм, с данными других авторов для

наночастиц твердых растворов [49], показывает хорошее совпадение и свидетельствует о высокой степени гомогенности твердого раствора в ультрамалых наночастицах, исследованных в данной работе. На рисунке приведены сглаживающие кривые (квадратичный полином) для нанокристаллов в стекле и в растворах (fit).

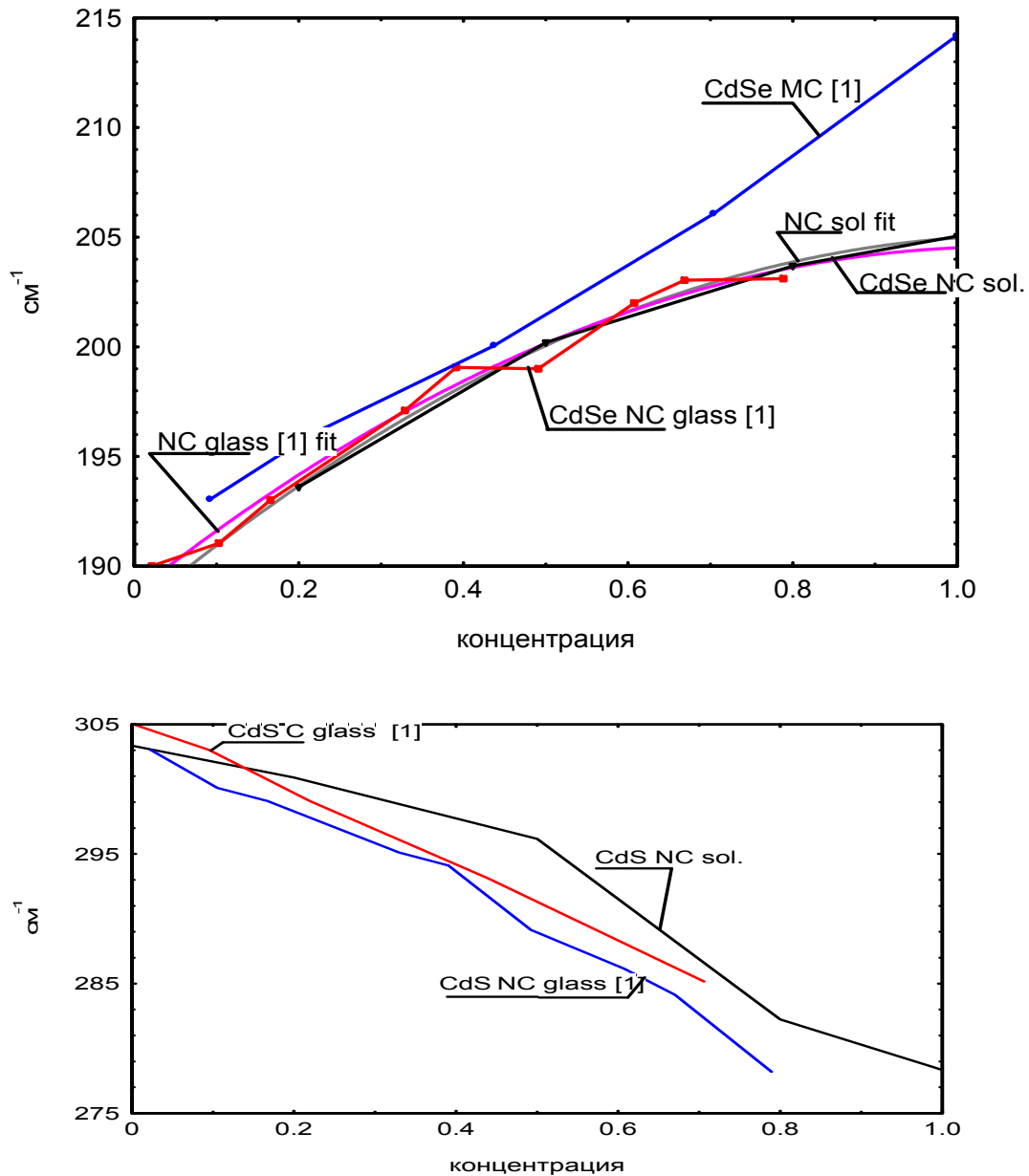


Рис. 3.21. Сравнение зависимости между составом НЧ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}(x)$ и положением пиков LO CdS и LO CdSe, {1} – работа [49] D. Bersani and P. P. Loticci, Phys. Stat. Sol. (b) 174, 575 (1992)

Таким образом, по результатам исследования спектров КРС на колебаниях в ультрамалых (~ 1.9 нм) коллоидных наночастицах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ обнаружено существенное отличие формы и спектрального положения основной колебательной полосы LO фонона относительно наночастиц большего размера (≥ 2 нм).

Выводы к главе 3.

1. При исследовании спектров КРС и «горячей» люминесценции нанообъектов (нанопроволоки, квантовые точки) на основе полярных полупроводников A2B6 (ZnSe , ZnTe , ZnO и их твердые растворы) установлено, что «горячая» люминесценция является более чувствительным методом для исследования оптических фононов.
2. Обнаружено перераспределение (по отношению к объемному материалу) интенсивностей LO-фононных повторений в нанопроволоках ZnSe , связанное с изменением ширины запрещенной зоны из-за квантово-размерного эффекта.
3. Показано, что в спектрах «горячей» люминесценции соотношение интенсивностей стоксовых и антистоксовых линий LO-фононных повторений при возбуждении вдали от резонанса, полученное из экспериментальных данных, находится в согласии с классическим выражением, описывающим это отношение в спектрах КРС.
4. Показано, что при уменьшении диаметра коллоидных наночастиц CdSSe до 2 нм линии, соответствующие продольным оптическим фононам в

спектре резонансного КРС, начинают уширяться и сдвигаться в низкочастотную область.

5. Показано, что в нанопроволоках частоты фононных повторений в спектрах люминесценции при их наложении на полосу краевого излучения претерпевают сдвиг, величина которого зависит от номера фононного повторения. Этот эффект объяснен взаимодействием продольных фононов с темновыми носителями заряда.

Глава 4.

Релаксация возбуждений в полупроводниковых структурах в условиях взаимодействия.

4.1. Применение каскадной модели рассеяния возбужденных электронов для спектров сверхрешеток AlAs-GaAs.

В главе 1 говорилось о том, что возбуждение излучением с энергией кванта света больше, чем ширина запрещенной зоны полупроводника приводит к каскадному процессу релаксации реальной электрон–дырочной пары с участием продольных оптических колебаний («горячая» люминесценция). В нанопроволоках, квантовых точках типа ядро-оболочка, сверхрешетках могут обнаруживаться эффекты туннелирования возбужденного электрона, связанные с тем, что размер изучаемого объекта (ямы и барьера) сопоставим с Боровским радиусом электрона. Данный процесс так же может проходить на поверхности наночастицы или в веществе ближайшего окружения. Представляется важным изучение вопроса релаксации возбужденного электрона в полупроводниковых наноструктурах учитывая его туннелирование в структуре изучаемого объекта или в его окружении и каскадность происходящего при этом процесса.

Как уже отмечалось в литературном обзоре, вопрос, связанный с передачей возбуждений в полупроводниковых структурах, находящихся в условиях взаимодействия, исследовался ранее. В работе [1] исследовались тонкие пленки ZnSe и структуры, состоящие из слоев квантовых ям ZnCdSe и барьеров ZnSe. Показано, что наблюдаемые экспериментальные данные

описываются каскадной моделью рассеяния электронно-дырочной пары через LO-фононы и излучательной рекомбинацией пар в процессе их термализации, когда возбужденный электрон, взаимодействуя с LO-фононом с некоторой вероятностью, отдает часть своей энергии колебанию решетки. Энергия возбуждающего излучения превышала ширину запрещенной зоны ZnCdSe (ямы), но была меньше ширины запрещенной зоны ZnSe (барьера). В спектрах рассеяния присутствовали линии, отвечающие люминесценции ямы, а также LO-фононам барьера. Наблюдение LO-фононных повторений в материале барьера может быть объяснено из предположения туннелирования волновой функции возбужденных электронов ямы в барьер. Был предложен следующий механизм взаимодействия: поглощение возбуждающего света квантовой ямой, обмен энергией между возбужденными электронами и барьером и релаксация возбуждения в системе через LO-фононные повторения в барьере. Численные расчеты подтвердили проникновение «хвостов» волновой функции в материал барьера.

В работе [2] экспериментально исследовались спектры резонансного комбинационного рассеяния света (РКРС) короткопериодных сверхрешеток GaAs-AlAs, были зарегистрированы процессы РКРС до 4 порядка (рис. 4.1).

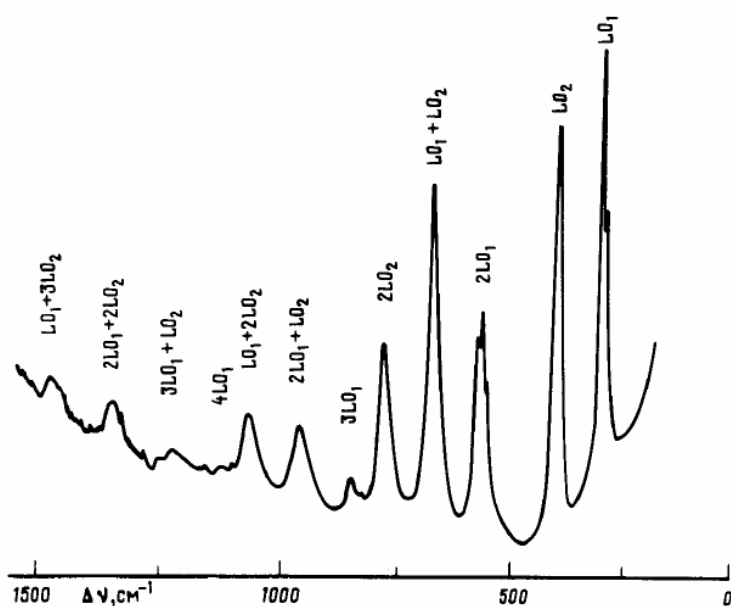


Рис. 4.1. Спектр комбинационного рассеяния света сверхрешеток AlAs-GaAs. LO_1 – частота продольного фонона GaAs, LO_2 – частота продольного фонона AlAs [2].

Рассмотрим результаты, полученные в этой работе. При возбуждении лазерным излучением с энергией 2.163 эВ возникает возбужденная электронно-дырочная пара, мигрирующая по сверхрешетке GaAs-AlAs. На спектрах наблюдаются LO-фононные повторения с частотами, кратными частотам продольных фононов GaAs и AlAs. Как видно из спектров, интенсивности пиков фононов LO_{GaAs} и LO_{AlAs} по порядку величины совпадают. Существуют линии с суммарными LO-фононными частотами ($LO_{GaAs} + LO_{AlAs}$).

Проинтерпретируем полученные экспериментальные результаты работы [2]. Исходя из каскадной модели описания наблюдаемых LO-фононных повторений возбужденный электрон с равной вероятностью может излучательно рекомбинировать как слое AlAs, так и в слое GaAs. В случае равной вероятности рекомбинации в различных слоях интенсивность LO-фононного пика должна быть одинаковой, что и наблюдалось в эксперименте работы [2]. Рассмотрим ситуацию, когда первоначально электрон релаксирует в GaAs. Далее, электрон, отдав часть энергии LO-фонону GaAs, может поглотиться в том же слое GaAs с вероятностью 0.5, либо поглотиться в соседнем слое AlAs также с вероятностью 0.5. Аналогично, электрон, первоначально поглотившийся слоем AlAs, на следующем этапе может релаксировать как в слое GaAs, так и в слое AlAs. Таким образом, на втором этапе каскадного процесса вероятность наблюдать смешанную моду $LO_{GaAs} + LO_{AlAs}$ вдвое выше вероятности наблюдения $2LO_{GaAs}$ и $2LO_{AlAs}$. Это видно из рис. 4.1 - сравнивая интенсивности полос $(LO_1 + LO_2)$ и $2LO_1$, $2LO_2$ видно значительное превышение интенсивности полосы $(LO_1 + LO_2)$. Рассмотрим дальнейшее поведение возбужденного электрона. На третьем этапе его релаксации на спектре наблюдаются моды $(2LO_{GaAs} + LO_{AlAs})$, $(LO_{GaAs} +$

$2LO_{AlAs}$), $3LO_{GaAs}$, $3LO_{AlAs}$. Из спектра видно, что интенсивность процесса, где наблюдаются смешанные моды ($2LO_{GaAs} + LO_{AlAs}$), ($LO_{GaAs} + 2LO_{AlAs}$) выше $3LO_{GaAs}$. Те же рассуждения верны для третьего этапа данного каскадного процесса: вероятность электрону релаксировать 2 раза в слое GaAs и один раз в слое AlAs в три раза выше вероятности трехкратной релаксации в слое GaAs. Эти рассуждения указывают на туннелирование возбужденного электрона по всему объему исследуемой структуры. При этом интенсивность данного процесса может описываться с помощью биномиальных коэффициентов (треугольник Паскаля) (рис. 4.2).

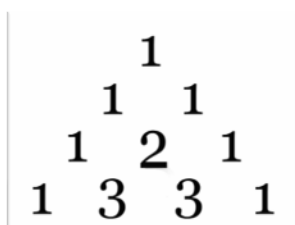


Рис. 4.2. Иллюстрация объяснения распределения интенсивностей LO-фононных повторений в каскадной модели «горячей» люминесценции

4.2. Применение каскадной модели рассеяния возбужденных электронов для спектров нанопроволок ZnMgTe.

В пункте 4.1 анализировался случай рассеяния возбуждающего излучения сверхрешеткой AlAs-GaAs. Особенности образца являются пространственное чередование материалов, а также равная вероятность взаимодействия возбужденных электронов с продольными оптическими колебаниями как AlAs, так и GaAs.

Попробуем рассмотреть процессы, происходящие в нанопроволоках твердых растворов с учетом того, что процесс рассеяния каскадный. Нанопроволоки $Zn_{1-x}Mg_xTe$ методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs, ориентированных по осям (100), (111). Подробнее о технологии выращивания в [26]. Средний диаметр нанопроволок 30 нм, длина 1 мкм. В спектрах квантовых проволок $Zn_{1-x}Mg_xTe$ проявляются ZnTe-

и MgTe-подобные LO-моды, характерные для объемных образцов. На рис. 4.3 представлены спектры образца $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Te$. На спектрах четко видны линии продольного ZnTe-подобного фонона (LO_1), продольного MgTe-подобного фонона (LO_2), их вторые порядки, суммарные колебания LO_1+LO_2 , $2LO_1+LO_2$.

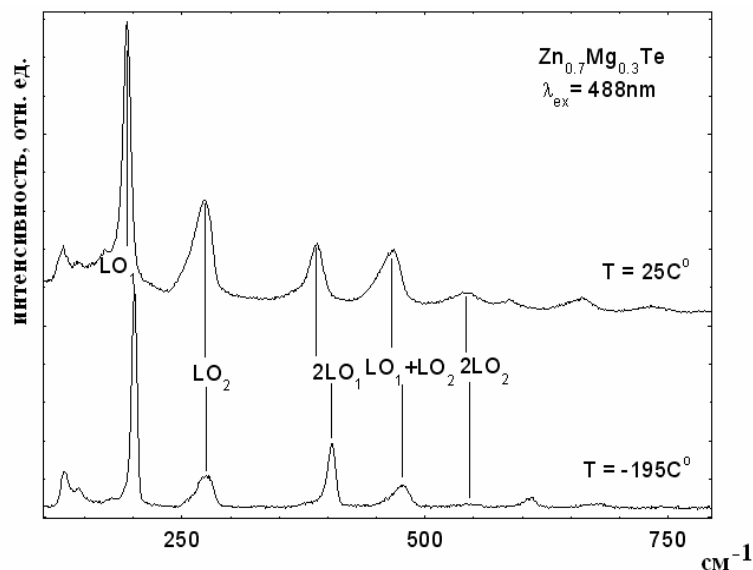


Рис. 4.3. Спектры вторичного излучения образцов, содержащих нанопроволоки ZnMgTe.

В общем виде возбужденная электронно-дырочная пара взаимодействует с LO_1 и LO_2 фононами на первом этапе релаксации с вероятностями r и $(1-r)$. Интенсивность пиков, соответствующих продольным фононам, пропорциональна вероятности взаимодействия. На втором этапе вероятности следующие r^2 , $2r(1-r)$, $(1-r)^2$, при этом второй член отвечает вероятности взаимодействия возбужденной электронно-дырочной пары поэтапно с двумя фононами, относящимися к ZnTe- и MgTe-подобным модам (рис. 4.4). Вероятности взаимодействия на третьем этапе каскадного процесса представлены 4-ой строкой рис. 4.4. Отношение вероятностей на первом этапе каскадного процесса $r/(1-r)$. Нормируем вероятности релаксации возбужденных электронов на следующем этапе каскадного

процесса на $(1-r)^2$. Получим следующие значения: $r^2/(1-r)^2$, $2r/(1-r)$, 1. Учитывая тот факт, что вероятность релаксации возбужденных электронов определяет интенсивность пика, соответствующего продольным оптическим фононам или их повторениям из полученных нормированных вероятностей, можно сделать заключение о соотношении интенсивностей пиков $2LO_1$, $2LO_2$, LO_1+LO_2 . Видно, что $I(LO_1+LO_2)=2\sqrt{I(2LO_2)}$ (табл. 4.1).

$$\begin{array}{cccc}
 & & & ((1-r)+r)^n \\
 & & r & (1-r) \\
 & r^2 & 2r(1-r) & (1-r)^2 \\
 r^3 & 3r^2(1-r) & 3r(1-r)^2 & (1-r)^3
 \end{array}$$

Рис. 4.4. Иллюстрация соотношения интенсивности пиков различных LO-фононов на разных этапах каскадного процесса

Проанализируем спектры вторичного излучения образцов, содержащих нанопроволоки $Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te$. Возбуждение создавалось лазером с длиной волны 488 нм. При комнатной температуре в области $2LO_1 - 2LO_2$ пики попадают в область электронного перехода, который, увеличивает интенсивность LO-фононных повторений. Тот же спектр зарегистрирован при азотной температуре, для того чтобы люминесценция оказывала меньшее влияние на интенсивность LO-фононных полос. В данном случае линии, соответствующие LO-фононам, широкие, поэтому рассматриваются площади под соответствующими кривыми. Для сравнения вероятностей рассеяния произведено разделение контуров. В таблице 4.1 представлено расчетное

отношение вероятностей и полученной из эксперимента. Видно хорошее совпадение.

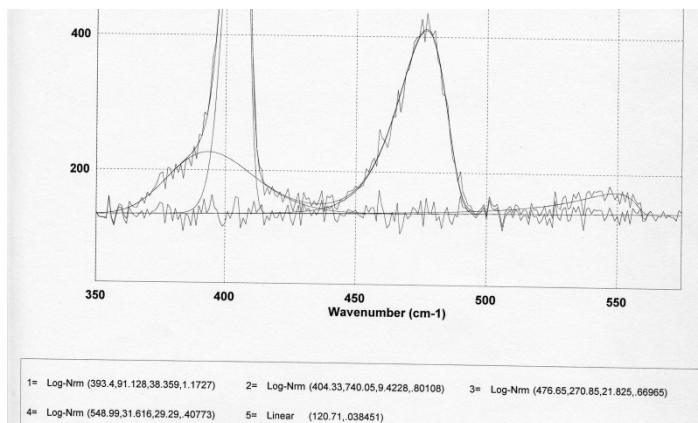


Рис. 4.5. Разложение контуров спектра вторичного излучения образцов, содержащих нанопроволоки $Zn_{0.7}Mg_{0.3}Te$ при температуре жидкого азота в области $350-600\text{ см}^{-1}$

В таблице 4.1 представлено расчетное отношение вероятностей и полученной из эксперимента. Видно хорошее совпадение.

Табл. 4.1

| пик | I (2LO1) | I(LO1+LO2) | I(2LO2) | проверка |
|--------------------------------------|-------------|-------------|---------------|-------------------------------|
| Отношение вероятностей | 1 | $2*r/(1-r)$ | $r^2/(1-r)^2$ | $I(LO1+LO2)=2*\sqrt{I(2LO2)}$ |
| площадь | 8040 | 5507 | 886 | |
| Отношение вероятностей (эксперимент) | 1 | 0.685 | 0.11 | $2*\sqrt{0.11} = 0.663$ |

4.3. Применение каскадной модели рассеяния возбужденных электронов для спектров нанопроволок ZnMnTe.

Нанопроволоки ZnMnTe выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии, аналогично описанному в главе 2. Средний диаметр исследованных нанопроволок 30 нм, длина 1-2 мкм (рис. 4.6).

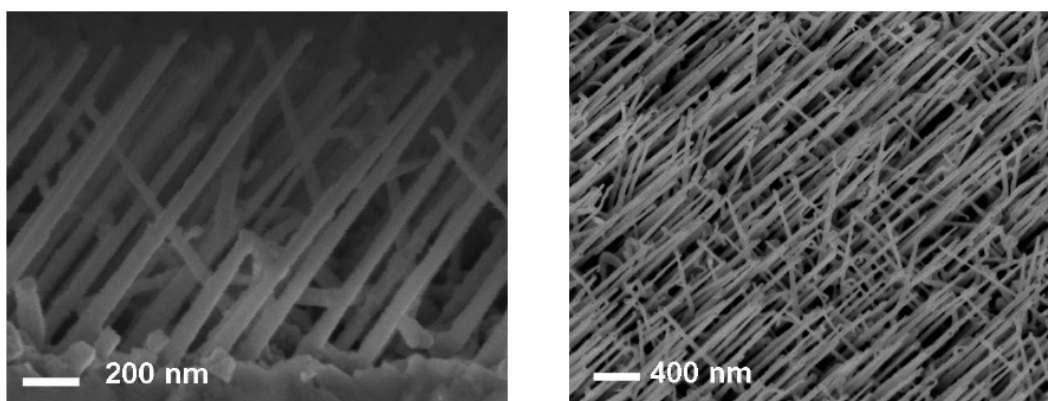


Рис. 4.6. SEM-изображение исследуемых $Zn_{0.65}Mn_{0.35}Te$ нанопроволок [51].

Спектры вторичного излучения регистрировались при комнатной и азотной температурах. На рис. 4.7. приведены спектры двух образцов $Zn_{1-x}Mn_xTe$ с $x=0.24$ и 0.49 при азотной температуре.

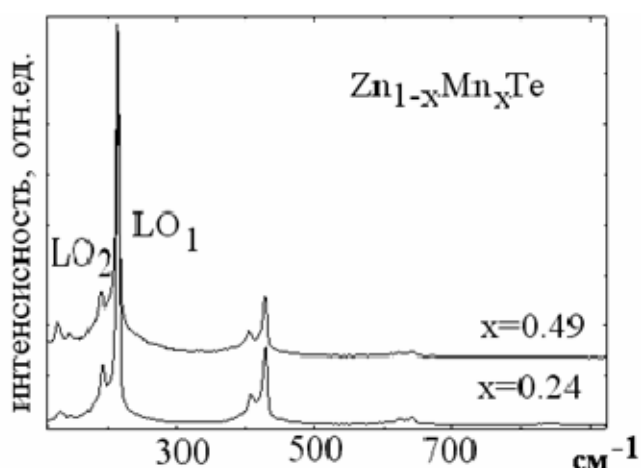


Рис. 4.7. Спектры вторичного излучения образцов, содержащих нанопроволоки ZnMnTe.

На спектре видны две повторяющиеся полосы. Одна интенсивная, вторая существенно меньше по интенсивности. Частоты этих полос

составляют: $\sim LO_1 - 215\text{см}^{-1}$ и $\sim LO_2 - 190\text{см}^{-1}$. Частоты полос меняются с концентрацией и полностью соответствуют зависимости частот от x для системы $Zn_{1-x}Mn_xTe$ [52], которая так же была получена при азотной температуре (Рис. 4.8). Это типичное двухмодовое поведение [53], по крайней мере, для концентраций $0.1 < x < 0.7$, куда попадают все наши образцы нанопроволок $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Таким образом, LO_1 моду следует отнести к «MnTe подобной» моде, а LO_2 моду следует отнести к «ZnTe подобной» моде.

При резонансном возбуждении так же наблюдается эффект LO-фононного повторения. В работе [54] было показано, что частотное положение LO-фононных повторений хорошо описывается формулой для высокочастотной полосы - $n\nu_{LO1}$ и для низкочастотной полосы - $\nu_{LO2} + (n-1)\nu_{LO1}$. Еще одной особенностью спектров является увеличение относительной интенсивности низкочастотной полосы к интенсивности высокочастотной с увеличением n (Рис.4.9).

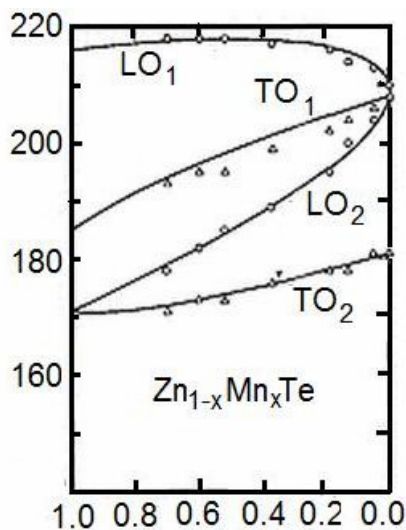
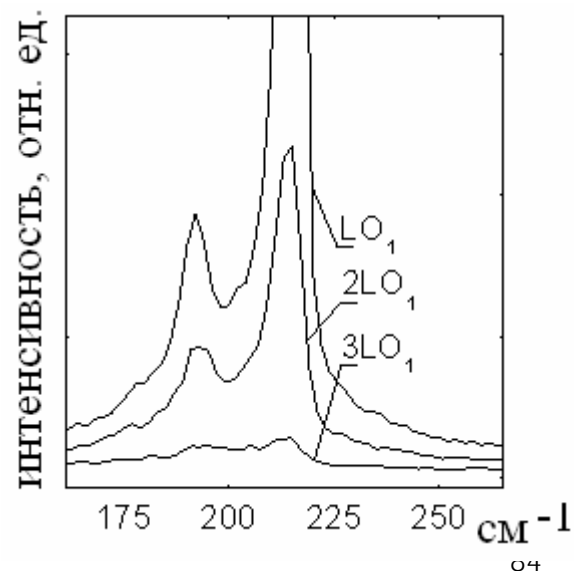


Рис. 4.8. Частотная зависимость значений фононных пиков от концентрации для $Zn_{1-x}Mn_xTe$.

Рис. 4.9. Сопоставление интенсивностей пиков nLO -фононных повторений для разного номера n



Проанализируем полученные экспериментальные данные, используя предположение о каскадности процесса рассеяния. На первом этапе падающее излучение возбуждает электронно-дырочную пару (будем рассматривать пары, которые будут взаимодействовать с LO-фононами). Далее с вероятностью γ пара взаимодействует с «ZnTe подобной» модой, уменьшая свою энергию на величину LO_2 или с «MnTe подобной» модой с вероятностью $(1 - \gamma)$, уменьшая свою энергию на величину LO_1 . Будем считать, что часть провзаимодействующих пар с одинаковой вероятностью могут фоторелаксировать. Тогда в спектре проявятся две полосы с частотами LO_2 и LO_1 . Отношение интенсивностей этих полос будет пропорционально $I_{(LO_2)}/I_{(LO_1)} = \gamma/(1-\gamma)$.

На втором этапе происходит аналогичный процесс. При этом, как электрон дырочные пары, потерявшие энергию LO_2 , так и пары потерявшие энергию LO_1 будут с вероятностью γ взаимодействовать с LO_2 -фононами и с вероятностью $(1-\gamma)$ взаимодействовать с LO_1 -фононами. Простой подсчет показывает, что в спектре должны проявиться три полосы с частотами $2LO_1$; $LO_1 + LO_2$ и $2LO_2$. Причем, их интенсивности будут пропорциональны соответственно $(1-\gamma)^2$, $2\gamma(1-\gamma)$ и γ^2 . В общем виде коэффициенты пропорциональности интенсивности полос для n -го этапа рассеяния можно получить из разложения $((1-\gamma)+\gamma)^n$ (рис. 4.7). Так для третьего этапа рассеяния должны проявиться четыре полосы с частотами $3LO_1$, $2LO_1 + LO_2$, $LO_1 + 2LO_2$ и $3LO_2$, и их интенсивности будут пропорциональны соответственно $(1-\gamma)^3$; $3(1-\gamma)^2\gamma$; $3(1-\gamma)\gamma^2$ и γ^3 (рис.4.4).

Если γ мало, то полосы, где интенсивность пропорциональна γ^2 и большему показателю степени, могут вообще не проявляться в спектре. Отношение интенсивностей полос на втором этапе рассеяния будет $I_{(LO_1+LO_2)}/I_{(2LO_1)} = 2\gamma(1-\gamma)/(1-\gamma)^2 = 2\gamma/(1-\gamma)$, т.е. в два раза больше, чем на первом этапе рассеяния. Для третьего этапа рассеяния это отношение будет - $I_{(2LO_1+LO_2)}/I_{(3LO_1)} = 3\gamma(1-\gamma)^2/(1-$

$r)^3 = 3r/(1-r)$, соответственно в три раза больше, чем на первом этапе рассеяния. Полуколичественная оценка отношений интенсивностей линий на разных этапах рассеяния полученная из спектров на Рис. 4.4 дает - $I_{(LO2)}/I_{(LO1)} \approx 0.078$; $I_{(LO1+LO2)}/I_{(2LO1)} \approx 0.18$; $I_{(2LO1+LO2)}/I_{(3LO1)} \approx 0.32$, и находится в разумном соответствии с предсказанным поведением.

Таким образом, экспериментально подтверждается, что и в случае рассеяния на LO-фононах в твердых растворах ZnMnTe и проволоках на их основе процесс является каскадным. В общем виде коэффициенты пропорциональности интенсивности полос для n-го этапа рассеяния можно получить из разложения $((1-r)+r)^n$.

4.3. Анализ релаксации возбуждающего излучения в спектрах нанопроволок ядро/оболочка ZnTe/ZnSe.

В данной работе исследовались оптические свойства нанопроволок, центральная часть которых состояла из одного вещества, а её поверхность состояла из другого вещества. Данные нанопроволоки были также получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии, их средний диаметр ~ 40 нм, длина ~ 1 мкм (рис. 4.10).

Исследовались нанопроволоки, центральная часть которых состоит из ZnTe, которая окружена слоем ZnSe. Исследовались проявления взаимодействия центральной части проволоки и её окружения в оптических свойствах нанопроволок.

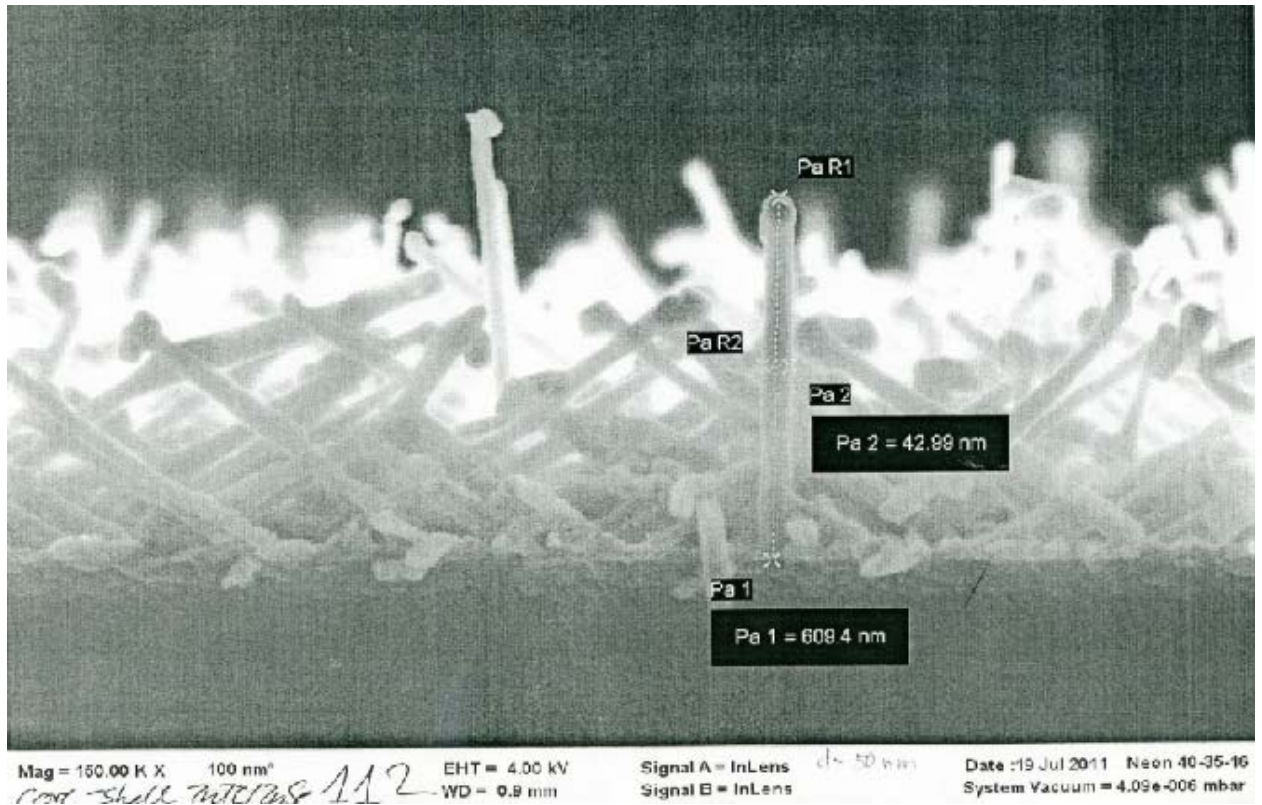


Рис. 4.10. Изображение SEM нанопроволок ядро/оболочка ZnTe/ZnSe

На рис. 4.11 сопоставлены полученные спектры для различных исследованных образцов (ZnSe, ZnTe и ZnTe/ZnSe ядро/оболочка нанопроволоки) при различных энергиях возбуждающего излучения. Представленные спектры качественно были нормированы по линиям остаточного Te и разрядным линиям. Спектры при каждой длине волны снимались в одном экспериментальном цикле с одинаковыми условиями.

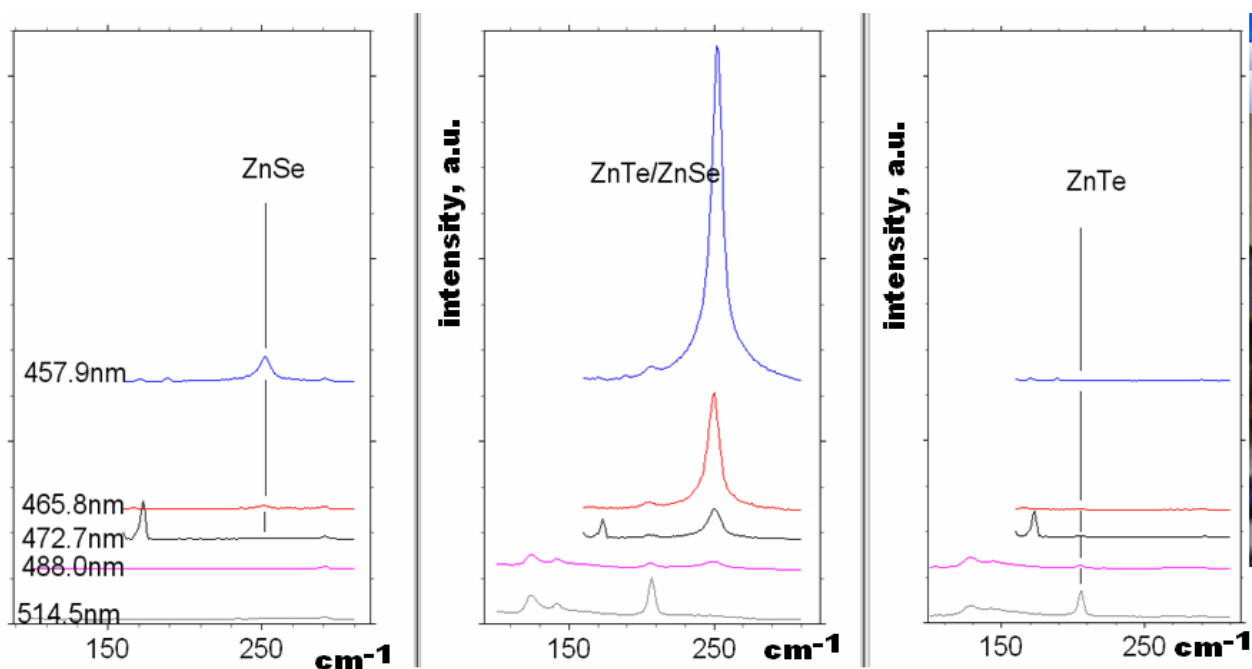


Рис. 4.11. Сопоставление спектров комбинационного рассеяния света для ZnSe, ZnTe и ZnTe/ZnSe core/shell нанопроволок.

Энергия возбуждающих линий с длиной волны 514.5, 488 нм превышает ширину запрещенной зоны ZnTe, поэтому спектры ZnTe нанопроволок носят резонансный характер, видны пики, соответствующие продольным колебаниям ZnTe (правая часть рис. 4.11). При этом пики, соответствующие LO-фононам ZnSe в безоболочечных нанопроволоках ZnSe в спектре не присутствуют, т.к. данная энергия возбуждающего излучения находится в зоне прозрачности ZnSe. Энергия возбуждающих линий с длиной волны 457.9, 465.8 нм находятся вблизи ширины запрещенной зоны ZnSe. На спектре (левая часть рис. 4.11) проявляются пики, соответствующие продольным колебаниям ZnSe, пиков соответствующих оптическим фононам ZnTe в безоболочечных нанопроволоках ZnTe не обнаружилось.

Рассмотрим ситуацию ZnTe/ZnSe ядро/оболочка нанопроволоки. При возбуждении длинами волн 465.8, 472.7, 457.9 нм, являющимися резонансными для ZnSe на спектре проявляются пики, соответствующие LO-фононам ZnTe, при этом в нанопроволоках ZnTe при данных условиях возбуждения сигнала не наблюдалось. Здесь стоит оговориться о том, что

данные рассуждения являются лишь качественными, сравнивать интенсивности различных спектров является затруднительной задачей в комбинационном рассеянии света. Тем не менее, проводя качественные рассуждения, которые могли бы объяснить проявление пиков, соответствующих LO-фононам ZnTe, можно предложить следующий механизм. Волновой функция возбужденного электрона из материала оболочки ZnSe, для которой данные условия возбуждения являются резонансными, туннелирует в материал ядра ZnTe. Таким образом, в ZnTe возникает дополнительный канал возбуждения, вносящий вклад в интенсивность спектра КРС. Появление пиков, соответствующих продольным оптическим фононам ZnSe при возбуждении, находящемся ниже края зоны ZnSe (472.7 нм, 488 нм, 514.5 нм) может быть объяснено туннелированием хвостов волновой функции возбужденных электронов ZnTe.

Выводы к главе 4.

Исследовались спектры LO-фононных повторений в нанопроволоках – середина проволоки ZnTe, оболочка – ZnSe, а так же ненопроволоки на основе твердых растворов ZnMnTe, ZnMgTe. Обнаружен эффект обмена возбужденных состояний в нанопроволоках.

1. Исследовано поведение LO-фононных повторений нанопроволок твердого раствора ZnMnTe, согласующееся с предложенной каскадной моделью рассеяния возбужденных электронов
2. Предложена основанная на каскадном механизме испускания оптических фононов вероятностная модель для описания отношения интенсивностей LO-фононных повторений с энергиями, заметно превышающими ширину запрещенной зоны, хорошо описывающая полученные экспериментальные данные и результаты других работ по «горячей» люминесценции.

3. Обнаружено, что при возбуждении ядра в структурах нанопроволок ядро/оболочка ZnTe/ZnSe наблюдается вторичное излучение с испусканием продольных оптических фононов как ядра, так и оболочки. Проявление фононов оболочки связано с проникновением волновой функции электронов в потенциальный барьер (в оболочку).

Глава 5.

Проявление взаимодействия в алмазоподобных структурах.

5.1. Люминесценция наноалмазов с физически адсорбированными белковыми молекулами на поверхности.

В главе 4 говорилось о переносе энергии возбужденного электрона в материал ближайшего окружения. Мы исследовали случай нанопроволок ядро/оболочка ZnTe/ZnSe. Экспериментально обнаружено влияние ближайшего окружения (оболочки ZnSe) на оптические свойства изучаемых нанопроволок, проявляющиеся в спектрах вторичного свечения (горячей люминесценции).

Примером другой системы, где наличие ближайшего окружения влияет на оптические свойства композитных структур, является система «наноалмаз + биологическая молекула». В работе [6] исследовались наноалмазы, на которые наносились молекулы лизоцима. Наличие молекулы лизоцима на поверхности наноалмаза изменяло спектр фотолюминесценции наноалмаза, хотя между молекулами и наноалмазом происходила физическая адсорбция, а сам лизоцим не обладает собственной люминесценцией. В спектре люминесценции появлялась дополнительная полоса, сдвинутая в сторону меньших энергий. Был предложен следующий механизм, объясняющий наблюдаемые экспериментальные факты. Поверхность алмаза всегда содержит графитоподобные наночастицы. Эти частицы поглощают квант света и рождается возбужденный электрон. Если размер этих частиц сравним или меньше волновой функцией возбужденного электрона, то электрон может перейти в материал ближайшего окружения: в объем наноалмаза или в биологическую молекулу. Если электрон переходит в объем наноалмаза, то

его энергия равна энергии возбужденных электронов возбужденных светом внутри алмаза и вид спектра люминесценции будет одинаков. В случае туннелирования электрона в биологическую молекулу возможно поглощение части энергии электрона при совпадении его энергии с энергетическими уровнями молекулы. В работе [6] было показано, что протеиновые молекулы не обладают собственной люминесценцией при используемых длинах волн. Далее электрон с меньшей энергией (после взаимодействия с биологической молекулой) может туннелировать в наноалмаз и релаксировать там, возбуждая фотолюминесценцию, при меньшей энергии возбуждения. Таким образом, на люминесцентных спектрах будет наблюдаться изменение формы и смещение люминесценции исследуемой системы: на люминесцентный пик наноалмаза будет накладываться люминесцентный пик наноалмаза меньшей энергии, полученный в результате релаксации электронов, нерадиационно отдавших часть своей энергии биологической молекуле. Энергия, соответствующая сдвигу люминесцентного пика, характеризует энергетические уровни нанесенной биологической молекулы.

При использовании механизма, описанного в работе [6], объясняющего изменение оптических свойств систем, находящихся в условиях взаимодействия («наноалмаз + биологическая молекула»), нет принципиального ограничения на размер исследуемой структуры, на которую наносятся биологические молекулы. Согласно предложенному механизму оптические свойства наноалмазов в присутствии биологической молекулы должны меняться для любых размеров наноалмазов. Критическим является состояние их поверхности (наличие графитизированных кластеров). Наличие адсорбированной молекулы лизоцима возле графитизированного кластера может изменить условие возбуждения наноалмаза из-за взаимодействия биологической молекулы с возбужденными электронами кластера графита. В результате изменяется вид фотолюминесценции наноалмаза.

Представляло интерес проверить применимость этого механизма для массивных алмазоподобных структур.

Были поставлены следующие задачи:

- исследовать спектральные проявления взаимодействия массивной алмазоподобной структуры и ее ближайшего окружения (биологических молекул);

- определить взаимосвязь спектров фотолюминесценции алмазоподобных структур с собственными энергетическим состояниями биологических молекул;

- провести температурные измерения структур, где происходит изменение спектра фотолюминесценции для выявления влияния внешней температуры на наблюдаемые эффекты.

5.2. Спектры КРС исследуемых образцов.

Были исследованы 5 алмазоподобных структур, полученных различными методами. Изображения внешнего вида, полученные на сканирующем электронном микроскопе (SEM), представлены на рис. 5.1. Два образца представляют собой алмазоподобные пленки без подложки, полученные CVD методом, их внешний вид представлен на левом верхнем изображении (рис. 5.1, 1,2). Образцы, обозначенные цифрами 3 и 4 на рис. 5.1 являются алмазоподобными структурами на W и Si подложках соответственно, полученными методом CVD.

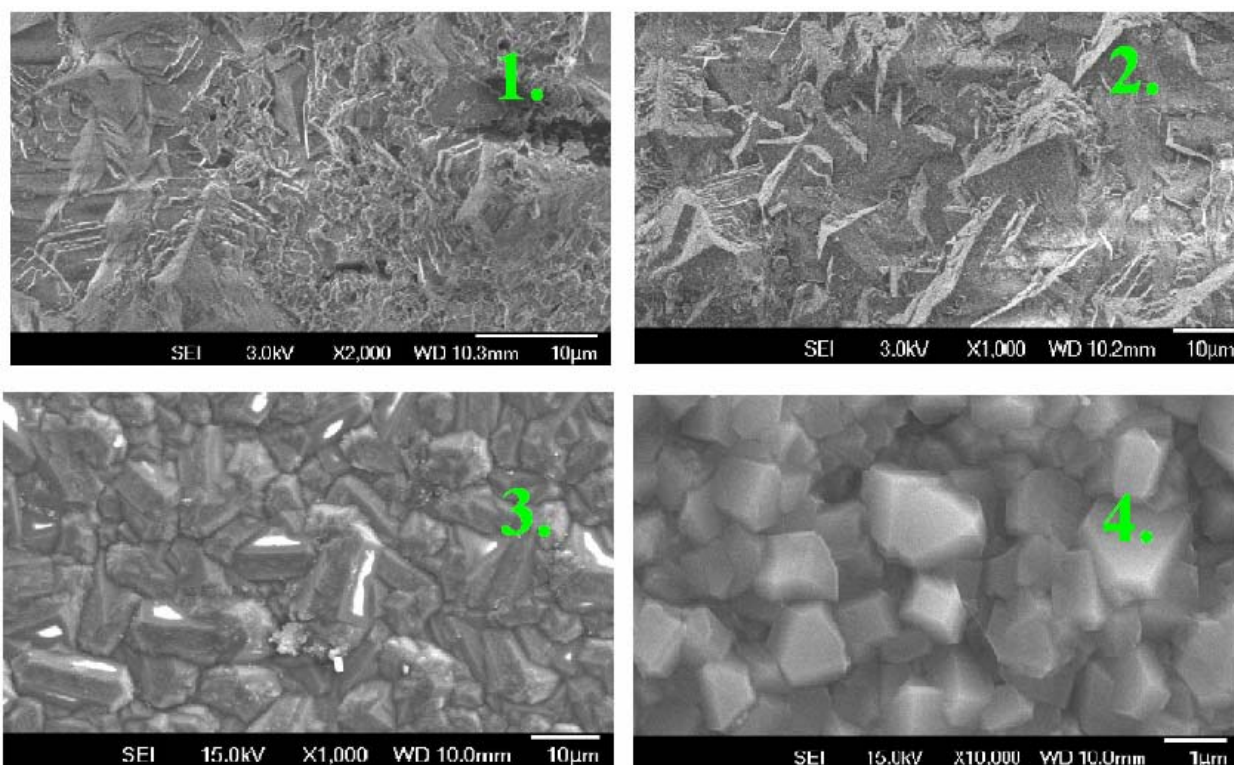


Рис. 5.1. Изображения SEM исследуемых образцов. 1 – алмазоподобная структура без подложки, масштаб 10 мкм, 2 – алмазоподобная структура без подложки, масштаб 10 мкм, 3 - алмазоподобная структура на W, масштаб 10 мкм, 4 - алмазоподобная структура на Si, масштаб 1 мкм

Спектры КРС данных структур приведены на рис. 5.2. Практически на всех образцах видна особенность на 1332 см^{-1} , соответствующая фундаментальному колебанию решетки алмаза. На алмазоподобной структуре на подложке W не проявился пик, отвечающий колебаниям алмазной решетки, т.к. данный образец обладает сильной люминесценцией. Особенность на 521 см^{-1} на кривой 4, соответствует колебаниям Si подложки данной структуры.

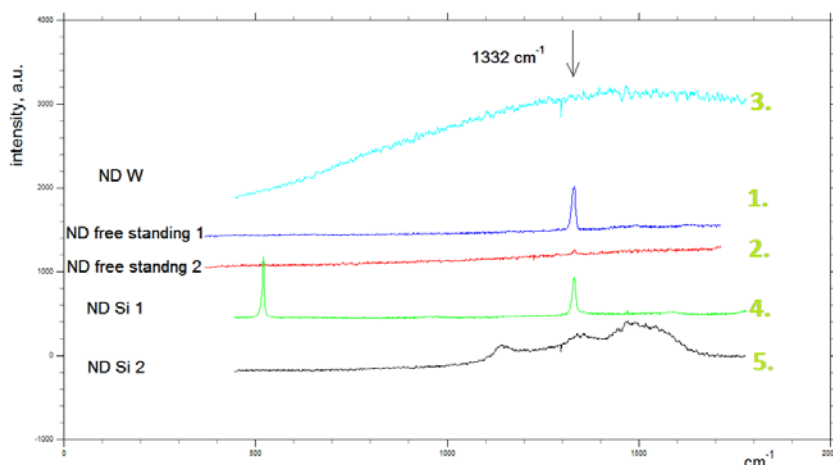


Рис. 5.2. Спектры КРС исследуемых алмазоподобных структур. 1,2 – алмазоподобная (CVD) структура без подложки, 3 – алмазоподобная (CVD) структура на W, 4 – алмазоподобная (CVD) структура на Si, 5 - алмазоподобная структура на Si.

Образец, обозначенный цифрой 5 на рис. 5.2. обладает спектром КРС, отличным от других алмазных пленок, поэтому данный образец исследовался дополнительно [55]. Образец получен на основе спекания углеродных кластеров. Углеродные кластеры величиной $\sim 1-1,3$ нм, в объеме которых находится $\sim 30-60$ атомов углерода, консервируются в жидкой среде (вода, растворы глицерина, эмульсии углеводородов). Консервация и сохранение кластеров обеспечивается за счет образования в процессе синтеза на поверхности кластеров тонкого ($\sim 1-2$ нм) слоя из окристаллизованной воды, углеводородов или спиртов. При удалении консервирующей оболочки (например, при нагреве и испарении в вакууме) кластеры проявляют необычно высокую активность и начинают самопроизвольно спекаться с образованием плотной углеродной структуры. Исходные углеродные композиции в виде суспензии или пасты черного цвета содержат в своем составе от 5 до 25% углерода. Они разбавляются в зависимости от состава водой, спиртом или маслом до нужной консистенции/вязкости и наносятся тонким (микронным) слоем на поверхность подложки. Затем образец помещается в печь с инертной атмосферой (аргон) и нагревается до 600-700

°С в течение примерно одного часа, до тех пор пока пленка не спечется и станет совершенно прозрачной [55]. Внешний вид представлен на рис. 5.3.

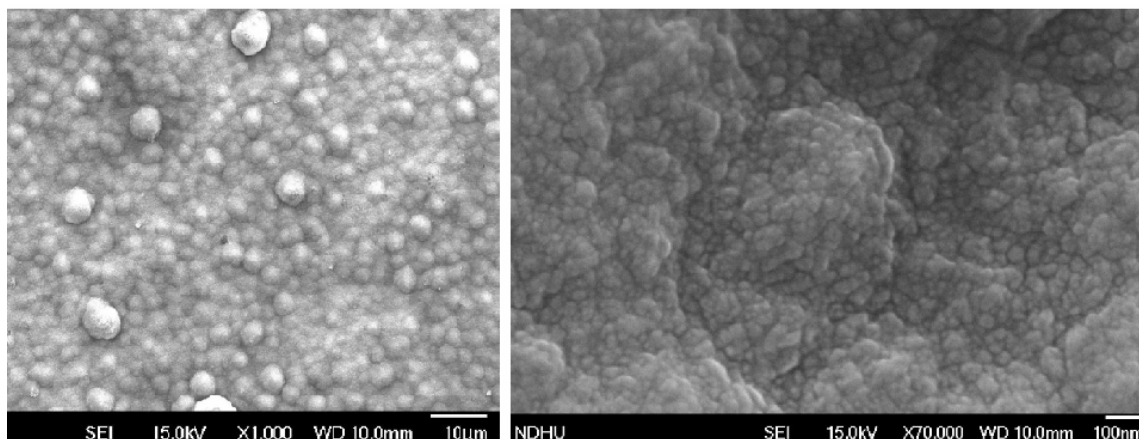


Рис.5.3. Изображения SEM исследуемого образца (№5). Левый рис. – алмазоподобная структура, масштаб 10 мкм, правый рис. - алмазоподобная структура, масштаб 100 нм

Спектр КРС данного образца (рис. 5.2, 5.4) представляет широкую полосу, на которой присутствуют характерные три максимума ($\sim 1140\text{см}^{-1}$, $\sim 1345\text{см}^{-1}$ и $\sim 1470\text{см}^{-1}$). Спектр КРС такой формы ранее наблюдался на нанокристаллических алмазных пленках выращенных методом CVD [56]. Обычно полосы $\sim 1145\text{см}^{-1}$ и $\sim 1470\text{см}^{-1}$ в этих работах приписывались к нанокристаллическим алмазам размером 2-100нм. Однако, впоследствии, Феррари и другие исследователи убедительно показали [57, 58, 59], что данные полосы не относятся к углеродным атомам с sp^3 связью. Было обнаружено, что эти полосы синхронно изменяют частотное положение и интенсивность при изменении частоты возбуждающего излучения и изменении температуры. Аналогичное поведение наблюдалось на близких по частоте полосах трансполиацителена. На основании этих данных авторами был сделан вывод, что эти полосы связаны с линейными углеродными цепочками.

Одной из известных форм углерода, обладающей цепочечной структурой является карбин. На рис. 5.4 приведен спектр КРС одной из форм карбина.

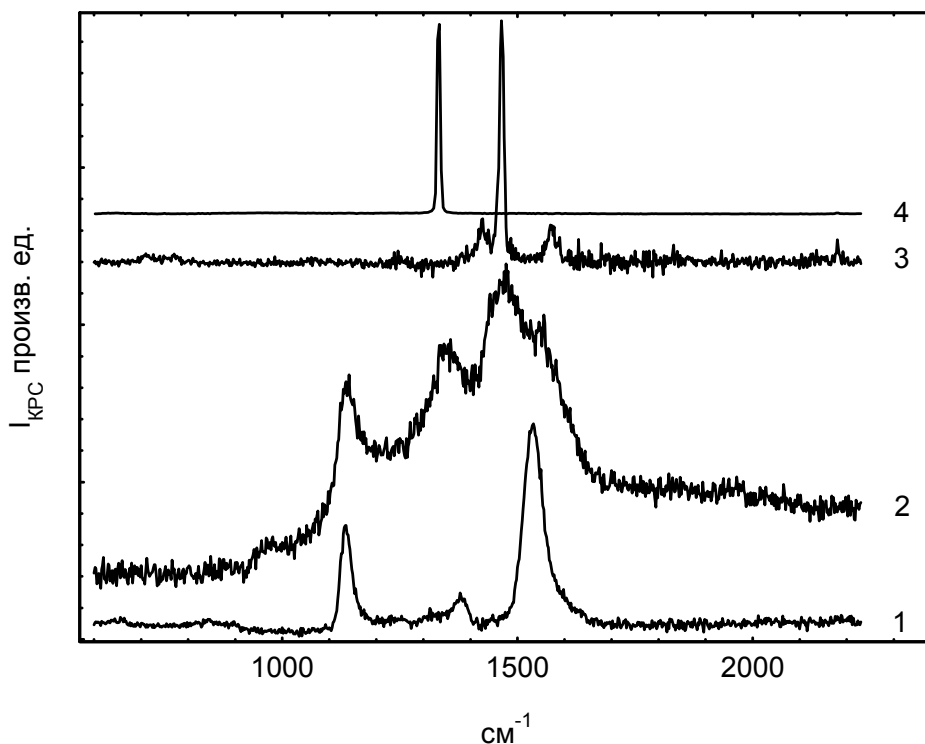


Рис. 5.4. Спектры КРС β-карбина (1), углеродная пленка, полученная на основе углеродных композиций (2), фуллерен (3), алмаз(4).

Проведено сравнение спектров КРС синтезированных пленок, β-карбина, фуллерена и алмаза (Рис.5.4). В молекулярной спектроскопии существует понятие «характеристические колебания» [60]. Т.е., если в молекулярных соединениях существуют характерные, обособленные структуры (например, бензольные кольца, молекулярные цепочки, тетраэдры и др.) то в спектрах проявляются частоты, характерные для этих структур. Частота их незначительно меняется в каком-то диапазоне, в зависимости от окружения. Наличие таких «характеристических колебаний» в спектре может указывать на наличие в соединении этих структур. Сравнение спектров на Рис.5.4, и предположение о «молекулярной структуре» синтезированных пленок

приводят к выводу, что в спектре КРС пленок можно выделить следующие частотные области «характеристических частот»:

- 1140см^{-1} – полоса, близкая к низкочастотной полосе β -карбина;
- 1340см^{-1} – полоса, близкая к линии алмаза и колебаниям деформированных sp^3 связей;
- 1480см^{-1} – широкая полоса, к которой близко находятся и линия фуллерена и высокочастотная полоса β -карбина.

Поэтому, используя «молекулярный подход» можно предположить, что синтезированные пленки могут иметь молекулярноподобную углеродную структуру в которой присутствуют фрагменты карбиноподобного цепочечного углерода, фуллерены с разупорядоченной структурой и напряженные sp^3 связи.

Сделано предположение, что в синтезированных пленках, возможно, происходит реализация структуры «карбинофуллеренов».

Наноалмазы.

В температурных экспериментах использовались синтетические наноалмазы со средним размером кристаллитов 300 нм производства Kay Industrial Diamond USA.

5.3. Люминесценция алмазоподобных с физически адсорбированными белковыми молекулами на поверхности.

На алмазоподобные структуры наносились молекулы лизоцима. Способ нанесения был аналогичен описанному в работе [6]. Концентрация лизоцима 300мМоль. Спектры снимались до и после нанесения биологической молекулы с одного и того же участка (рис. 5.5).

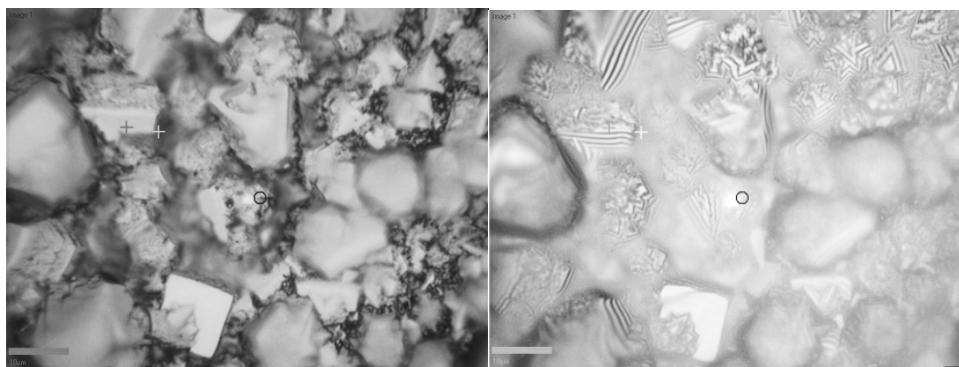


Рис.5.5. Изображение поверхности алмазоподобной пленки до (левый рис.) и после (правый рис.) нанесения молекулы лизоцима

На рис. 5.6 приведены спектры фотолюминесценции при комнатной температуре для алмазоподобных структур до и после нанесения биологических молекул. Спектры нормированы на интенсивность КРС соответствующих исходных подложек. Нижние кривые являются разностью двух вышеуказанных спектров.

Из сравнения видно, что обнаруживается изменение формы фотолюминесцентного пика после физической адсорбции лизоцима на поверхность исследуемой алмазоподобной структуры для всех образцов. Данный эффект может быть объяснен в рамках модели, предложенной в [6]. Алмазоподобная поверхность структуры содержит углеродные кластеры, возбужденный электрон из которых может релаксировать как в объеме самой алмазоподобной структуры, так и в адсорбированной биологической молекуле. При туннелировании электрона в биологическую молекулу электрон может нерадикационно излучить часть энергии, совпадающей с энергетическими уровнями адсорбированной молекулы, после чего туннелировав в объем алмазоподобной структуры термализоваться на дефектных состояниях углеродной подложки. Этот процесс идет параллельно с процессом релаксации возбужденного электрона непосредственно в объеме алмазоподобной структуры (когда вероятность туннелирования в белковую молекулу не реализована). Описанный механизм взаимодействия

оказывается подходящим для объяснения экспериментальных результатов, полученных в данной работе. На спектрах после физической адсорбции молекулы наблюдается смещение люминесцентного пика в область более низких энергий, вызванное наложением рекомбинации электрона, которая происходила двумя параллельными путями, описанными выше (через первоначальное туннелирование в адсорбированную молекулу и через туннелирование в объем алмазоподобной структуры). Таким образом, на массивных алмазоподобных подложках также наблюдается эффект изменения формы фотолюминесцентного пика при наличии физически адсорбированных биологических молекул.

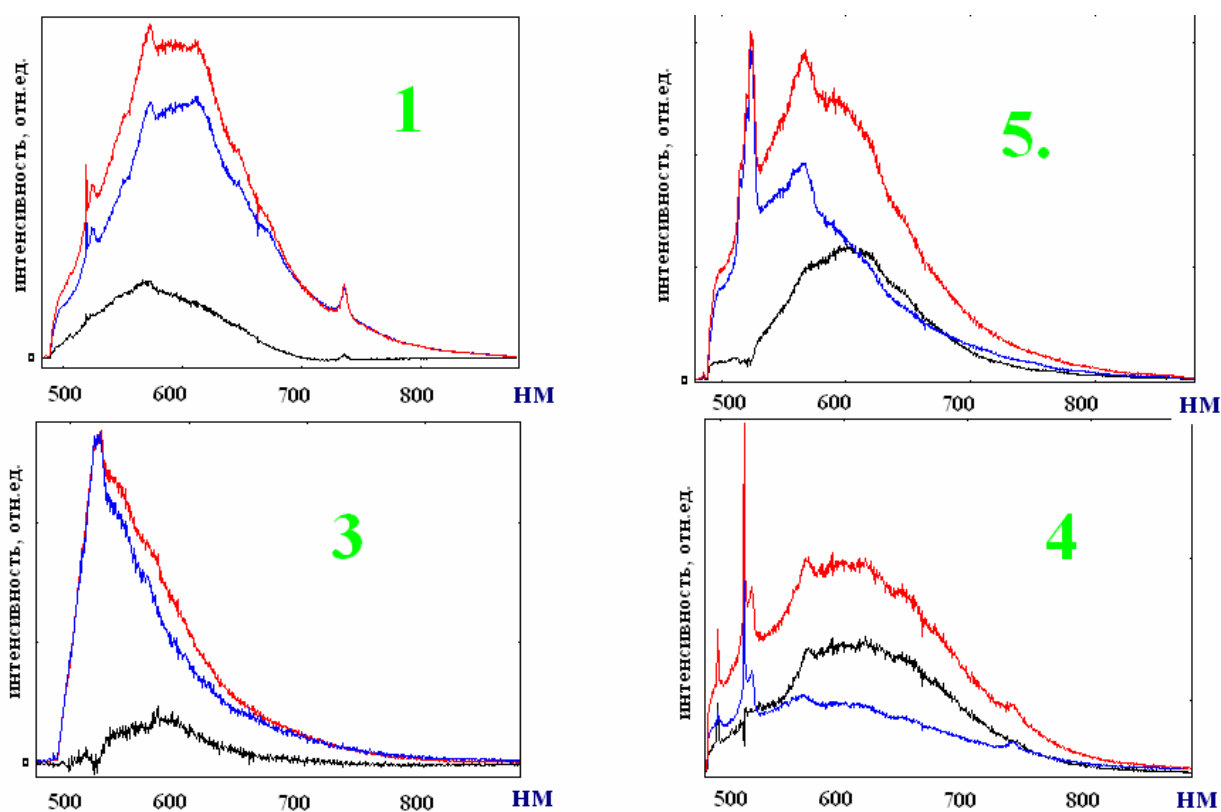


Рис. 5.6. Спектры ФЛ, полученные при комнатной температуре. Изображения, обозначенные цифрами 1-5 соответствуют образцам рис.5.1.

5.4. Температурный анализ спектров люминесценции наноалмазов с физически адсорбированными белковыми молекулами.

Помимо исследования массивных алмазоподобных подложек были проведены экспериментальные исследования люминесцентных спектров систем «наноалмаз + физически адсорбированная молекула» при температуре жидкого азота (рис. 5.7). В эксперименте были использованы молекулы гемоглобина и лизоцима. Размер кристаллитов наноалмазов 300 нм. Концентрация лизоцима в водном растворе 300 мМоль.

При понижении температуры люминесценция на дефектах в алмазе становится более интенсивной. На рис. 5.7 представлено сопоставление спектров люминесценции наноалмазов при комнатной и азотной температурах. На рисунках, расположенных справа (азотная температура) видны пики в области 5700А и 6500А, слабо проявляющиеся при комнатной температуре (ср. рис. 5.7, графики, расположенные в левой части рис). Из сопоставления фотолюминесцентных спектров наноалмазов с нанесенными лизоцимом и гемоглобином видно, что изменение формы люминесцентного пика зависит от типа биологической молекулы и слабо зависит от внешней температуры.

Данные результаты могут быть полезны для разработки биологических сенсоров и других медицинских приложений.

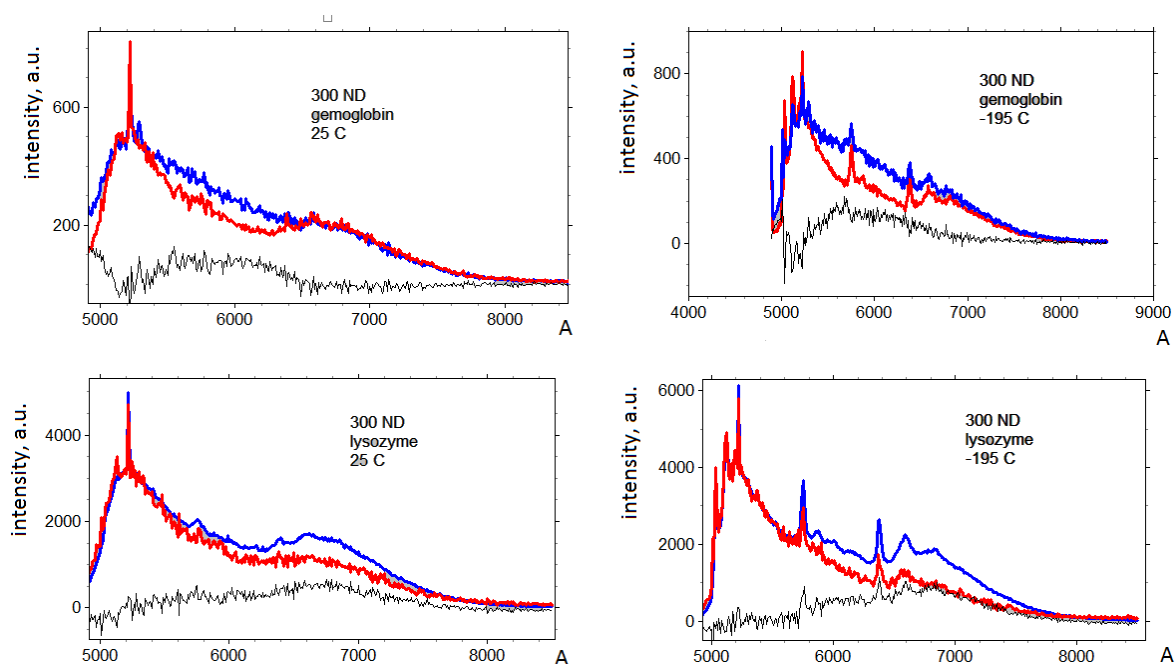


Рис. 5.7. Спектры ФЛ системы «наноалмаз + физически адсорбированная биологическая молекула» при разных температурах. Верхние кривые соответствуют спектрам наноалмазов с адсорбированными на них молекулами. Нижние кривые на каждом из рисунков соответствуют разности спектров ФЛ после нанесения молекулы со спектрами ФЛ до нанесения молекулы. Данные кривые характеризуют изменение фотолюминесцентного пика.

Выводы к главе 5.

В настоящей работе исследованы оптические свойства массивных алмазоподобных подложек с адсорбированным белком. По спектрам КРС определялась структура углеродной подложки. На люминесцентных спектрах объемных алмазоподобных структур обнаруживается изменение формы фотолюминесценции в результате адсорбции биологических молекул (лизоцим, гемоглобин). Изменение формы люминесцентного пика наноалмазов зависит от типа биологической молекулы и слабо зависит от внешней температуры. Эффект объясняется миграцией возбужденных электронов графитоподобного приповерхностного слоя в биологические молекулы и алмазные структуры. Спектральные данные, полученные при изменении экспериментальных условий для наноалмазного порошка, также указывают на наличие данного эффекта и подтверждают предложенный механизм.

Обнаруженный эффект может дать информацию об энергетическом спектре биологических молекул, а так же может служить основой методики использования наноалмазов в качестве биологических сенсоров.

Заключение.

В диссертационной работе получены следующие основные результаты:

1. Изучение спектров КРС и «горячей» люминесценции нанообъектов (нанопроволоки, квантовые точки) на основе полярных полупроводников A_2B_6 (ZnSe, ZnTe, ZnO и их твердые растворы) позволило сделать вывод о том, что «горячая» люминесценция является более чувствительным методом для исследования оптических фононов, чем КРС.
2. Обнаружено перераспределение (по отношению к объемному материалу) интенсивностей LO-фононных повторений в нанопроволоках ZnSe, связанное с изменением ширины запрещенной зоны из-за квантово-размерного эффекта.
3. Показано, что в спектрах «горячей» люминесценции соотношение интенсивностей стоксовых и антистоксовых LO-фононных повторений при возбуждении вдали от резонанса, полученное из экспериментальных данных, находится в согласии с классическим выражением, описывающим это отношение в спектрах КРС.
4. Установлено, что при уменьшении диаметра коллоидных наночастиц CdSSe до 2 нм линии, соответствующие продольным оптическим фононам в спектре резонансного КРС, начинают уширяться и сдвигаться в низкочастотную область.
5. Выявлено, что в нанопроволоках (ZnTe, ZnSe) частоты фононных повторений в спектрах люминесценции при их наложении на полосу краевого излучения претерпевают сдвиг, величина которого зависит от номера фононного повторения. Этот эффект объяснен

взаимодействием продольных фононов с темновыми носителями заряда.

6. Предложена основанная на каскадном механизме испускания оптических фононов вероятностная модель для описания отношения интенсивностей LO-фононных повторений с энергиями, заметно превышающими ширину запрещенной зоны, хорошо описывающая полученные экспериментальные данные и результаты других работ по «горячей» люминесценции.
7. Найдено, что при возбуждении ядра нанопроволок ядро/оболочка ZnTe/ZnSe наблюдается вторичное излучение с испусканием продольных оптических фононов как ядра, так и оболочки. Проявление фононов оболочки связано с проникновением волновой функции электронов в потенциальный барьер (в оболочку).
8. Обнаружено изменение спектра фотолюминесценции массивных алмазоподобных пленок и наноалмазов при физической адсорбции биологических молекул (лизоцим, гемоглобин). Изменение формы люминесцентного пика наноалмазов зависит от типа биологической молекулы и слабо зависит от температуры. Эффект объясняется миграцией возбужденных электронов графитоподобного приповерхностного слоя в биологические молекулы.

Благодарность

В заключение я хочу выразить свою глубокую благодарность и признательность Николаю Николаевичу Мельнику за постоянную поддержку и научное руководство, Николаю Николаевичу Сибельдину, Федору Алексеевичу Пудонину, Инне Владимировне Кучеренко, Татьяне Николаевне Заварицкой, Василию Ивановичу Коваленко за обсуждения и наставления, а также всему коллективу Лаборатории физики неоднородных систем, где началось мое знакомство с научной средой. Отдельные слова благодарности моей маме Наталье Васильевне, брату Андрею Сергеевичу и колледжу «Наследие».

Литература.

- [1] N. N. Melnik, Yu. G. Sadofyev, T. N. Zavaritskaya and L. K. Vodop'yanov. Multiphonon relaxation in ZnSe thin films and ZnSe/ZnCdSe MQW structures // *Nanotechnology*. 2000. 11. P.252–255.
- [2] А.М.Бордин, М.Я.Валах, В.И.Гавриленко, М.П.Лисица, А.П.Литвинчук, В.Г.Литовченко, К.Плоог. Многофононное резонансное комбинационное рассеяние света и эффекты туннелирования электронных возбуждений в короткопериодных сверхрешетках GaAs- AlAs // *Письма в ЖЭТФ*. 1990. том 51, вып.3. Стр. 157-160.
- [3] N.N. Melnik , T.N. Zavaritskaya , V.A. Karavanski. Surface and bulk states of disordered carbon and their optical properties // *Proc. SPIE*. 2004. Vol.5507. P. 103-109.
- [4] В.А. Караванский, Н.Н. Мельник, Т.Н. Заварицкая. Получение и исследование оптических свойств пористого графита // *Письма в ЖЭТФ*. 2001. том 74, вып. 3. Стр. 204-208.
- [5] V.A. Karavanskii, N.N. Melnik, and T.N. Zavaritskaya. Observation of nanocrystals in porous stain-etched germanium // *Physica status solidi, A*. 2003. v. 197, № 1. P. 192-196.
- [6] E. Perevedentseva, N. Melnik, C.-Y. Tsai, Y.-C. Lin, M. Kazaryan, and C.-L. Cheng. Effect of surface adsorbed proteins on the photoluminescence of nanodiamond // *Journal of Applied Physics*. 2011. 109, 034704
- [7] М.Кардона // *Рассеяние света в твердых телах*. 1979. Стр. 170.
- [8] L. Esaki, L.L. Chang. New transport phenomenon in a semiconductor superlattice // *Phys. Rev. Lett*. 1974. 33, 495-498.
- [9] Ж.Алферов. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // *Физика и техника полупроводников*. 1998. том 32, №1. Стр. 3-18.
- [10] V. Schmidt, J. V. Wittemann, and U. Gösele. Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires // *Chemical Reviews*. 2010.Vol. 110, No. 1. P. 361-388

- [11] Н.Н. Мельник. Комбинационное рассеяние в неоднородных углеродных структурах // Москва, ФИАН. Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований: коллективная монография. 2008. Стр. 147-162
- [12] F Koch. Models and mechanisms for the luminescence of porous Si // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1993. Vol. 298. P. 319-329.
- [13] Г.Р. Уилкинсон // *Применение спектров комбинационного рассеяния.* 1977. Стр. 452
- [14] Peter Reiss, Myriam Protie`re, and Liang Li. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // *small.* 2009. 5, No. 2. P. 154–168.
- [15] C. Kligshirn. ZnO: From basics towards applications // *Phys. Stat. Sol. B.* 2007. 244. P. 3027.
- [16] J.M. Calleja, M. Cardona. Resonant Raman Scattering in ZnO // *Phys. Rev. B.* 1977. 16, 3753.
- [17] J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio. Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach // *Phys. Rev. B.* 2004. 69, 094306.
- [18] J. Serrano, F.J. Manjon, A.H. Romero, A. Ivanov, R. Lauck, M. Cardona, M. Krisch. The phonon dispersion of wurtzite-ZnO revisited // *Phys. Stat. Sol. B.* 2007. 244, 1478.
- [19] P.M. Chassaing, F. Demengeot, V. Paillard, A. Zwick, N. Combe, C. Pages, M.L. Kahn, A. Maisonnant, B. Chaudret . LA end TE Surface optical phonons as a probe of organic ligands on ZnO nanoparticles: An investigation using a dielectric continuum model and Raman spectrometry // *Phys. Rev. B.* 2008. 77, 153 306.
- [20] V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu, V.V. Zalamai, E.V. Rusu, G.A. Emelchenko, V.M. Masalov, E.N. Samarov. Multiphonon resonant Raman scattering in ZnO crystals and nanostructured layers // *Phys. Rev. B.* 2004. 70, 155 204.
- [21] Rajeev Gupta, Q. Xiong, G.D. Mahan, P.C. Eklund. Surface Optical Phonons in GaP nanowires // *Nano Lett.* 3. 2003. 1745.
- [22] Р.Б. Васильев, В.С. Виноградов, С.Г. Дорофеев, С.П. Козырев, И.В. Кучеренко, Н.Н. Новикова. ИК-активные колебательные моды коллоидных

квантовых точек CdTe, CdSe, наночастиц ядро/оболочка CdTe/CdSe и эффекты взаимодействия // ФТТ. 2007. 49. Стр. 523.

[23] В.С. Виноградов, И.В. Кучеренко, Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев, E. Janik, T. Wojtowicz. Спектры ИК-пропускания и отражения структур с квантовыми проволоками ZnTe и ZnTe/ZnMgTe // ФТТ. 2012. 54. Стр. 99.

[24] А.Н. Георгобиани. Широкозонные полупроводники АІВVI и перспективы их применения // УФН. 1974. т.113, вып.1. Стр. 129-155.

[25] Н.Н. Мельник, В.С. Виноградов, И.В. Кучеренко, Г. Карчевски, О.С. Пляшечник. Каскадные процессы при неупругом рассеянии света в структурах с нанопроволоками ZnSe // ФТТ. 2009. том 51, вып.4. Стр. 797-790.

[26] G. Karzewski, S. Mahapatra, T. Borzenko, P. Dluzewski, S. Kret, L. Klopotoski, C. Schumacher, K. Brunner, L.W. Molenkamp, T. Wojtowicz. High resolution spin-flip Raman spectroscopy in CdZnTe/CdZnMnTe quantum wells at ³He temperatures // Proc. of the 28th Int. Conf. Phys. Semicond. AIP Conf. Proc. 2007. 893. P. 1181.

[27] John Walker. Optical absorption and luminescence in diamond // Rep. Prog. Phys.. 1979. Vol. 42.

[28] G. Davies, M.F. Hamer. Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond // Proc. R. Soc. Lond. 1976. A348. P. 285.

[29] S. Ramanathan, S. Patibandla, S. Bandyopadhyay, J. Anderson, J. D. Edwards. Fluorescence spectroscopy of electrochemically self-assembled ZnSe and Mn:ZnSe nanowires // Nanotechnology. 2008. 19, 195 601.

[30] J. W. Brown, H.N. Spector. Exciton binding energy in a quantum-well wire // Phys. Rev. B. 1987. 35, n.6. P. 3009-3012.

[31] Yia-Chung Chang, L.L. Chang, L. Esaki. A New One-Dimensional Quantum Well Structures // Appl. Phys. Lett. 1985. 47, 1324.

[32] А. Андерсон // Применение спектров комбинационного рассеяния, Москва. Мир. 1977. Стр. 455.

- [33] A.B. Panda, S. Acharya, Sh. Efrima. Ultra Narrow ZnSe Nanorods and Nanowires: Structure, Spectroscopy and One-Dimensional Properties // *Adv. Mater.* 2005. 17, 2471.
- [34] C.A. Smith, H.W.H. Lee, V.J. Leppert, S.H. Risbud. Ultraviolet-blue emission and electron-hole states in ZnSe quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* 1999. 74, P. 1688 - 1690.
- [35] Z.C. Feng, S. Perkowitz, P. Becla. Multiple Phonon Overtones in ZnTe // *Solid State Commun.* 1991. 78, 1011.
- [36] T. Ruf, M. Cardona. Magnetic-field-induced multiphonon resonant Raman scattering in GaAs // *Phys. Rev. Lett.* 1989.vol. 63, n.2. P. 2288.
- [37] М. Кардона // *Рассеяние света в твердых телах*, выпуск 4, Мир, Москва, 1986. Стр. 28-29.
- [38] A. Mooradian, A. L. McWhorter. Polarization and Intensity of Raman Scattering from Plasmons and Phonons in Gallium Arsenide // *Physical Review Letters.* 1967. vol. 19, no. 15. P. 849-852.
- [39] М.Я. Валах, В.А. Корнейчук. Резонансное комбинационное рассеяние света в ZnTe при высоких уровнях возбуждения // *Письма в ЖЭТФ.* 1980. том 31, вып. 4. Стр. 230-234.
- [40] Питер Ю, Мануэль Кардона // *Основы физики полупроводников*, Москва, Физматлит. 2002. Стр. 364.
- [41] A. G. Rolo and M. I. Vasilevskiy. Raman spectroscopy of nanostructures and nanosized materials // *J. Raman Spectr.* 2007. 38, 618.
- [42] M. I. Vasilevskiy and C. Trallero_Giner. Resonant Raman scattering in spherical quantum dots: II-VI versus III-V semiconductor nanocrystals // *Phys. Stat. Sol. (b).* 2010. Vol. 247, n. 6. P.1488.
- [43] V. Dzhagan, M. Ya. Valakh, J. Kolny_Olesiak, et al. Resonant Raman study of phonons in high-quality colloidal CdTe nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* 2009. 94, 243101.

- [44] K. H. Khoo, A. T. Zayak, H. Kwak and James R. Chelikowsky. First-principles study of confinement effects on the Rahman spectra of Si Nanocrystals // *Phys. Rev. Lett.* 2010. 105, 115504.
- [45] V. M. Huxter, A. Lee, S. S. Lo and G. D. Scholes. CdSe nanoparticle elasticity scales with size // *Nano Lett.* 2009. 9. P. 405.
- [46] A. E. Raevskaya, G. Ya. Grodzyuk, A. L. Stroyuk, et al. Dynamics of radiative recombination of charge carriers in CdS nanoparticles stabilized by polyethyleneimine // *Theor. and Experim. Chem.* 2010. 46. P.273.
- [47] O. E. Rayevska, G. Ya. Grodzyuk, V. M. Dzhagan, et al. Synthesis and characterization of white-emitting CdS quantum dots stabilized with polyethylenimine // *J. Phys. Chem. C.* 2010. 114, 22478.
- [48] А.Е. Раевская, Г. Я. Гродзюк, А. В. Коржак, А. Л. Строек, С. Я. Кучмий, В. Н. Джаган, М. Я. Валах, В. Ф. Плюснин, В. П. Гривин, Н. Н. Мельник, Т. Н. Заварицкая, И. В. Кучеренко, О. С. Пляшечник. Получение и оптические свойства коллоидных квантовых точек CdSe и CdS_xSe_{1-x}, стабилизированных полиэтиленимином // *Теорет. и эксперим. химия.* 2010. Т. 46. № 6. С. 397-402
- [49] D. Bersani and P. P. Loticci. Confinement effects on the LO-phonons in CdSexS_{1-x} doped glasses // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1992. 174, P. 575.
- [50] S. Levichev, A. G. Rolo, A. Chahboun, et al. Effect in CdTe nanocrystals embedded in silica thin films // *Phys. Stat. Sol. (a).* 2008. 205, P. 1500.
- [51] E. Janik, P. Dluzewski, S. Kret, A. Presz, H. Kirmse, W. Neumann, W. Zaleszczyk, L.T. Baszewski, A. Petrouchik, E. Dynowska, J. Sadowski, W. Caliebe, G. Karczewski, T. Wojtowicz. Catalytic growth of ZnTe nanowires by molecular beam epitaxy: structural studies // *Nanotechnology.* 2007. 18, 475 606.
- [52] D.L. Peterson, A. Petrou, W. Girit, A.K. Ramdas, S. Rodrigues. Raman scattering from the vibrational modes in Zn_{1-x}Mn_xTe // *Phys. Rev. B.* 1986. 33. P. 1160-1165.
- [53] Sadao Adachi. *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley. 2009. P.307.

- [54] В.С. Виноградов, Т.Н. Заварицкая, G. Karczewski, И.В. Кучеренко, Н.Н. Мельник, W. Zaleszczyk. Спектры комбинационного рассеяния света и горячей люминесценции квантовых проволок $Zn_{1-x}Mn_xTe$ // Физика твердого тела. 2010. том 52, вып. 8. Стр. 1634-1638.
- [55] Н.Н. Мельник, Д.Ю. Коробов, О.С. Пляшечник, В.В. Савранский. Спектры комбинационного рассеяния света карбинофуллереновых структур // КСФ № 7. 2013. Стр. 24-28.
- [56] L. C. Nistor, J. Van Landuyt, V. G. Ralchenko, et al. Nanocrystalline Diamond Films: Transmission Electron Microscopy and Raman Spectroscopy Characterization // Diamond and Related Materials. 1997. 6, P. 159.
- [57] A. C. Ferrari and J. Robertson. Origin of the 1150-cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond // Phys. Rev. B. 2001. 63, 121405.
- [58] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, et al. Evidence for trans-polyacetylene in nano-crystalline diamond films // Diamond and Related Materials. 2003. 12, P. 268.
- [59] A. C. Ferrari and J. Robertson. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond: One contribution of 13 to a Theme 'Raman spectroscopy in carbons: from nanotubes to diamond' // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. 362, P. 2477.
- [60] М.М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния света молекул и кристаллов // Москва, Наука. 1969. Стр. 220.

Список публикаций по теме диссертации.

- 1) Н.Н.Мельник, В.С.Виноградов, И.В.Кучеренко, Г.Карчевски, О.С.Пляшечник. Каскадные процессы при неупругом рассеянии света в структурах с нанопроволоками ZnSe // Физика твердого тела. 2009. Том 51, вып. 4. С. 787-790
- 2) А.Е.Раевская, Г.Я.Гродзюк, А.В.Коржак, А.Л.Строюк, С.Я.Кучмий, В.Н.Джаган, М.Я.Валах, В.Ф.Плюснин, В.П.Гривин, Н.Н.Мельник, Т.Н.Заварицкая, И.В.Кучеренко, О.С.Пляшечник. Получение и оптические свойства коллоидных квантовых точек CdSe и CdS_xSe_{1-x}, стабилизированных полиэтиленгликолем // Теоретическая и экспериментальная химия. 2010. Том 46, № 6. С. 397-402
- 3) Мельник Н.Н. Заварицкая Т.Н., Кучеренко И.В., Пляшечник О.С., Валах М.Я., Джаган В.Н., Раевская А.Е. Резонансное комбинационное рассеяние света в ультрамалых

коллоидных частицах CdS_xSe_{1-x} // КСФ. 2011. т.38, № 2. С. 30-37

4) Н.Н.Мельник, Т.Н.Заварицкая, И.В.Кучеренко, Е.Janik, Wojtowicz, О.С.Пляшечник. Проявление резонанса по рассеянному свету в стоксовых и антистоксовых спектрах квантовых проволок $ZnTe$ и $ZnMgTe$ // ФТТ. 2011. т.53, вып.8. С. 1635-1639

5) Volodymyr Dzhagan, Nikolai Mel'nik, Olexandra Rayevska, Galyna Grozdyuk, Viktor Strel'chuk, Olga Plyashechnik, Stepan Kuchmii, and Mykhailo Valakh. Vibrational Raman spectra of CdS_xSe_{1-x} magic-size nanocrystals // Phys. Status Solidi RRL. 2011. 5, №7. P. 250-252

6) Виноградов В.С., Джаган В.Н., Заварицкая Т.Н., Кучеренко И.В., Мельник Н.Н., Новикова Н.Н., Janik E., Wojtowicz T., Пляшечник О.С., Zahn D.R.T. Оптические фононы в объеме и на поверхности нанопроволок ZnO и $ZnTe/ZnO$ в спектрах комбинационного рассеяния света // ФТТ. 2012. т.54, вып.10. С. 1956-1962

7) Н.Н. Мельник, Д.Ю. Коробов, Ю.А. Коробов, О.С. Пляшечник, В.В. Савранский. Спектры комбинационного рассеяния света карбинофуллереновых структур // КСФ. 2013. т. 40, вып. 7. С. 24-28

8) О.С. Пляшечник, Н.Н. Мельник. Комбинационное рассеяние света на $ZnSe$ нанопроволоках // Тезисы докладов 10-ой Всероссийской конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике/ Россия, Санкт-Петербург. 2008. С. 69

9) Н.Н. Мельник, И.В. Кучеренко, В.С. Виноградов, О.С. Пляшечник, Оптические исследования наноструктур на основе полупроводников типа A_2B_6 // Комбинационное рассеяние. 80 лет исследований. Международная конференция/ Россия, Москва. 2008. С. 44

10) О.С. Пляшечник, Н.Н. Мельник. Оптическое измерение полупроводниковых нанопроволок A_2B_6 // Тезисы докладов 11-ой Всероссийской конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике/ Россия, Санкт-Петербург. 2009. С. 72

11) N.N.Melnik, V.S.Vinogradov, I.V.Kucherenko, G.Karchevski, O.S.Plyashechnik. Optical studies of A_2B_6 semiconductor nanowires // Bok of abstract 19 International School – Seminar “Spectoroscopy of molecules and crystals” / Ukraine, 2009. P. 191

12) В.С. Виноградов, Т.Н. Заварицкая, Г. Карчевски, И.В. Кучеренко, Н.Н. Мельник, О.С. Пляшечник. Особенности «горячей люминесценции» в твердых растворах и низкоразмерных полупроводниковых структурах // 24 Съезд по спектроскопии / Россия, Троицк. 2010. С. 131

13) Пляшечник О.С., И.В. Кучеренко, Т.Н. Заварицкая, Н.Н. Мельник. Исследование

- нанопроволок на основе полупроводников A₂B₆ методом комбинационного рассеяния света // Тезисы Конференции-конкурса молодых физиков / Москва.2010. С. 45
- 14) Н.Н.Мельник, О.С.Пляшечник, Т.Н.Заварицкая, И.В.Кучеренко. Оптическое измерение полупроводниковых нанопроволок A₂B₆ // Сборник трудов 13-ой Всероссийской научной школы для молодежи «Актуальные проблемы физики и 4-ой Школы-семинара «Инновационные аспекты фундаментальных исследований» / Россия, Звенигород. 2010. С. 179-180
- 15) Н.Н.Мельник, И.В. Кучеренко, Т.Н. Заварицкая, О.С. Пляшечник, T. Wojtowicz, E. Janic. Резонансное рассеяние света в нанопроволоках ZnTe, ZnMnTe // Сборник трудов XV Международного Симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника» / Россия, Нижний Новгород. 2011. С. 514 – 515
- 16) Джaган В.Н., Валах М.Я., Мельник Н.Н., Пляшечник О.С., Раевская А.Е., Гродзюк Г.Ю., Стрoюк А.Л., Кучмий С.Я. Фононные спектры ультрамалых коллоидных наночастиц полупроводников A₂B₆ // Тезисы докладов Международного симпозиума Нанофотоника-2011 / Кацевели, Крым, Украина. 2011. у-27.
- 17) Dzhagan V., Mel'nik N.N, Yaremko A., Plyashechnik O.S, Rayevska O., Grozdyuk G., Vibrational Raman spectroscopic study of polyethyleneimine-stabilized CdS_xSe_{1-x} nanoclusters // Book of abstract XIth International Conference on Molecular Spectroscopy / Wrocław-Kudowa Zdroj, Poland. 2011. P. 101
- 18) Мельник Н.Н., Пляшечник О.С., Переведенцева Е.В. Взаимодействие биологических молекул с алмазоподобными структурами // Сборник трудов 14 Школы молодых ученых «Актуальные проблемы физики» / Россия, Звенигород. 2012. С. 195
- 19) Н.Н. Мельник, О.С. Пляшечник, А.Е. Алексенко, Б.В. Спицин, Е.В. Переведенцева, С.-L. Cheng. Исследование взаимодействия биологических молекул с алмазоподобными структурами // Сборник трудов Всероссийской конференции «Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований» и 4-й Сибирского семинара «Спектроскопия комбинационного рассеяния света» / Россия, Красноярск .2013. С. 37 – 38
- 20) Elena Perevedentseva, Artashes Karmenyan, Nikolai Melnik, Jani Mona, Denis Shepel, Yu-Chung Lin, Lin-Wei Tsai, Olga Plyashechnik and Chia-Liang Cheng. Surface effects on nanodiamond photoluminescence // Abstracts of the 2013 JSAP-MRS Joint Symposia / Kyoto, Japan. 2013. 17p-PM3-5