

06;07

Исследование рамановского рассеяния на обертонах полносимметричного LO фонона в нанокристаллах $Zn_{0.9}Mn_{0.1}O$ при резонансном возбуждении

© В.Е. Кайдашев, О.В. Мисочко, М.Р. Correia, М. Peres,
Т. Monteiro, N.A. Sobolev, Е.М. Кайдашев

Южный Федеральный университет, НИИМиПМ, Ростов-на-Дону, Россия
Departamento de Física e 13N, Universidade de Aveiro,
3810-193 Aveiro, Portugal
Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка,
Московская обл., Россия
E-mail: kaidashev_mst@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 июня 2009 г.

Методом резонансной рамановской спектроскопии исследовано многофонное рассеяние на обертонах полносимметричного LO фонона в решетках ZnO наностержней, легированных Mn, и установлена связь между его интенсивностью и дефектностью наностержней, проявляющейся в „зеленой“ люминесценции.

PACS: 78.45.+h, 78.66.Hf, 78.67.Lt

Среди будущих материалов спинтроники и фотоники оксид цинка ZnO является одним из наиболее многообещающих кандидатов, способным возглавить процесс инновации, в силу сочетания его уникальных свойств [1]. Действительно, применяемый в различных приложениях, включающих пьезоэлектрические датчики, солнечные ячейки, полевые транзисторы, холодные нанокатоды, коротковолновые источники света и сенсорные элементы, этот широкозонный полупроводник при легировании ионами переходных металлов может оказаться перспективным и для спинтроники. Функционирование наноустройств на базе ZnO сильно зависит от решеточных свойств материала, которые во многом определяются взаимодействием фононов со свободными и связанными электрон-дырочными парами. Одним из широко используемых методов исследования динамики кристаллической решетки и электрон-

фононного взаимодействия различных наноструктур, позволяющим контролировать их качество и структурное совершенство, является спектроскопия комбинационного (рамановского) рассеяния (КР) света, которая в своем резонансном варианте при возбуждении в области собственного поглощения кристалла позволяет исследовать и детали его зонной структуры.

ZnO кристаллизуется в структуре вюрцита, принадлежащей группе $P6_3mc(C_{6v}^4)$, и имеет 9 оптических мод $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$, из которых только полносимметричная A_1 и дважды вырожденная E_1 моды являются активными как в КР, так и в инфракрасном (ИК) поглощении. Оба фонона симметрии A_1 и E_1 , в которых атомы колеблются соответственно вдоль и перпендикулярно оси z , являются полярными и расщепляются на поперечную и продольную ветви. Короткодействующие межатомные силы обуславливают анизотропию, которая проявляется в различных частотах этих мод. Поскольку в ZnO электростатические силы преобладают, ТО–ЛО расщепления больше расщепления $A_1–E_1$. Рассеяние света на фононных обертонах присуще ИК-активным фононам, которыми в ZnO являются $A_1(LO)$ и $E_1(LO)$ моды с частотами 577 и 590 cm^{-1} соответственно [1]. Действительно, многофононное рассеяние на обертонах $E_1(LO)$ моды в монокристаллах ZnO было впервые обнаружено еще в 60-х годах прошлого века [2] и после этого детально исследовалось в ряде работ [3,4]. Отсутствие обертонов $A_1(LO)$ моды и ее слабая КР активность обычно связывались с деструктивной интерференцией электрооптического (фрелиховского) вклада и вклада, обусловленного деформационным потенциалом электрон-фононного взаимодействия. Легирование ZnO атомами переходных металлов меняет соотношение фаз данных вкладов и приводит к доминированию фрелиховского вклада при резонансном возбуждении, что проявляется в появлении многофононного рассеяния на обертонах полносимметричного фонона [5].

Наностержни $Zn_{0.9}Mn_{0.1}O$ были синтезированы методом импульсного лазерного напыления на сапфире в потоке аргона 50 cm^3/min при высоком давлении (100 mbar) с использованием сверхтонкой пленки золота в качестве катализатора [6,7] согласно процессу роста пар–жидкость–кристалл. Подложка располагалась на расстоянии 3 см от мишени и поддерживалась при температуре 830°C. Излучение KrF лазера с энергией импульса $E = 650 \text{ mJ}$ (фокусировалось на мишени в пятно площадью 1 mm^2). Полученные нанокристаллы имели гексаго-

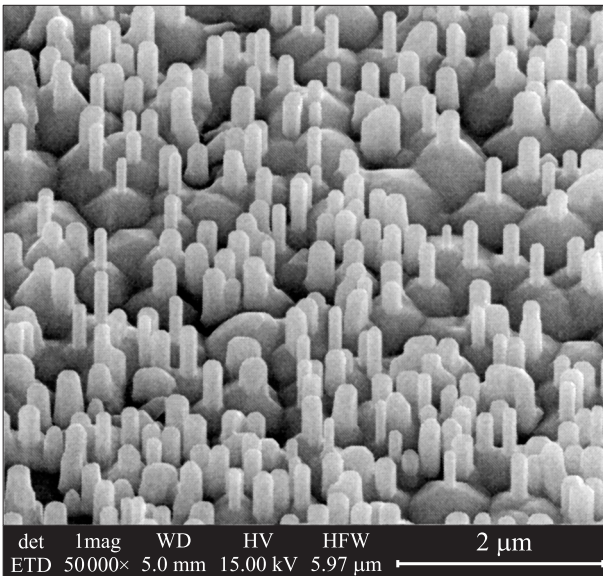


Рис. 1. SEM изображение наностержней $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ на подложке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

нальную огранку, их диаметры варьировались от 100 до 300 nm при высоте каждого ~ 300 nm (рис. 1).

Спектры КР регистрировались с использованием рамановского спектрометра Horiba Jobin-Yvon HR 800 UV при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния. Линия излучения 325 nm HeCd лазера фокусировалась на образец при помощи микроскопа. При этом диаметр анализируемого пятна составлял $1 \mu\text{m}$, а спектральное разрешение не менее 1cm^{-1} .

Типичные КР спектры наностержней ZnO, допированных Mn, показаны на рис. 2 для спектрального диапазона $200\text{--}6000 \text{cm}^{-1}$. Очевидно, что эти спектры отличаются вкладом „зеленой“ люминесценции, которая велика для области образца с большей концентрацией дефектов. При этом в каждой из областей кристалла наблюдается многофонное рассеяние, вклад в которое дают обертоны (вплоть до восьмого) полносимметричного $A_1(\text{LO})$ фонона. Для того чтобы исследовать это многофонное рассеяние, мы вычли люминесцентный вклад и

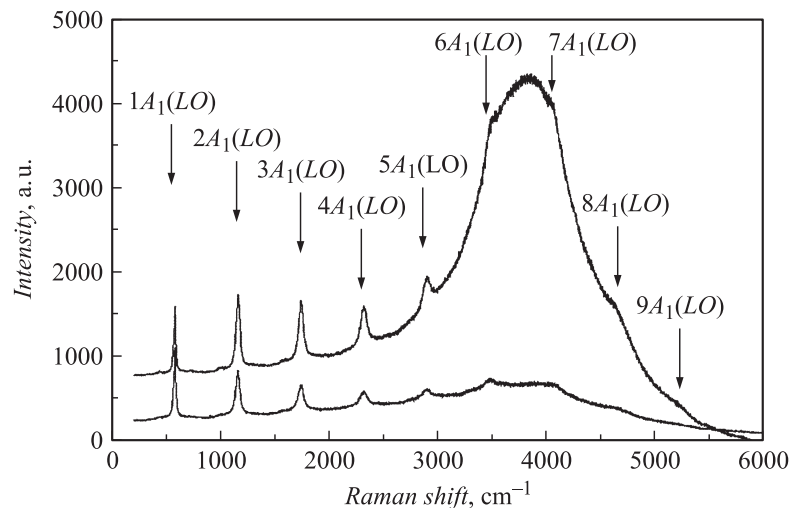


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния при возбуждении HeCd лазером.

аппроксимировали каждую из фоновых линий лоренцовским контуром. Интегральная интенсивность линии, которая при таком приближении дается произведением пиковой интенсивности линии на ее спектральную ширину, приведена на рис. 3, *a* в зависимости от номера гармоники. Также на этом же рисунке показаны зависимости спектральных ширин для обеих областей образца. Очевидно, что увеличение дефектности, которое мы связываем с возросшей интенсивностью „зеленой“ люминесценции, также влияет и на интенсивности фоновых линий. При этом интегральная интенсивность основной гармоники уменьшается, тогда как интенсивности обертонов увеличиваются, причем это увеличение максимально для второго обертона, который становится доминирующим в спектре (для области с малой концентрацией дефектов доминирует первый оберто́н). Частоты фоновых мод в обеих областях являются кратными основной гармонике $A_1(LO)$, равной 575.5 cm^{-1} , причем небольшое $1-2 \text{ cm}^{-1}$ уменьшение частоты по отношению к чистому монокристаллу ZnO, скорее всего, связано с присутствием марганца [8], поскольку размерный эффект для полносимметричных фононов в полярных кристаллах отсутствует [9].

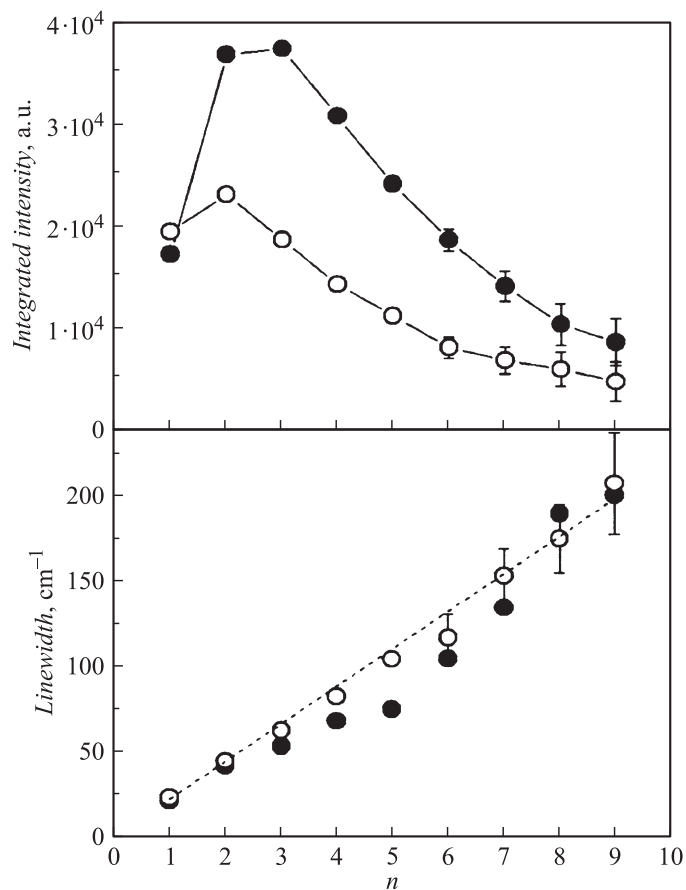


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности рассеяния (*a*) и спектральной ширины фоновой линии (*b*) от номера моды. На нижней панели штриховой линией показана зависимость $\Delta\Omega = n\Delta\Omega(A_1)$, где $\Delta\Omega(A_1)$ — спектральная ширина линии основной гармоники.

Попытаемся установить природу промежуточного состояния для многофононного рассеяния, т. е. выяснить, является ли оно реальным или виртуальным. Для этого сравним интегральные интенсивности рассеяния соседних фононных линий I_n/I_{n+1} , где n — номер фононной

моды. Поскольку для $n \geq 3$ это отношение не зависит от номера моды, естественно принять, что промежуточным состоянием является либо экситон, либо некоррелированная электрон-дырочная пара. Действительно, при виртуальном LO процессе, в котором можно произвести все возможные перестановки вершин фейнмановских диаграмм, описывающих процесс, это соотношение должно равняться

$$\frac{n!}{(n-1)!} = n, \quad (1)$$

т. е. возрастать с ростом номера моды.

Поскольку КР в ZnO при использованном возбуждении является резонансным, представляет интерес выяснение, являются ли наблюдаемые в наших спектрах обертоны истинными рамановскими линиями с конечным состоянием, соответствующим n LO фононам, либо они являются конечным состоянием связанной электрон-дырочной пары в основном колебательном состоянии, причем энергия n фононов в промежуточном состоянии теряется в результате ангармонического взаимодействия с решеточными модами, т. е. мы имеем дело с горячей люминесценцией. Для решения этой проблемы сравним ширины спектральных линий. Поскольку они практически линейно возрастают с номером моды (см. рис. 3), тогда как для горячей люминесценции эта ширина должна уменьшаться с ростом n , наблюдаемые линии являются результатом резонансного КР.

Теперь попытаемся объяснить уменьшение интегральной интенсивности основной гармоники фонона $A_1(\text{LO})$ для области кристалла, в которой „зеленая“ люминесценция велика. Очевидно, что модификация электронной структуры, которая приводит к усилению „зеленой“ люминесценции, не может быть причиной этого эффекта, поскольку промежуточные состояния рассеяния лежат в области экситонного резонанса. Поэтому естественно предположить, что беспорядок, вызванный замещением атомов Zn примесями Mn, приводит и к изменению позиции или времени жизни экситонного резонанса, причем воздействие разупорядочения на электронные состояния, приводящее к размазыванию резонанса, скорее всего, доминирует. Именно это изменение резонансных свойств ответственно за уменьшение эффективности рассеяния основной гармоники и увеличение интегральных интенсивностей обертонов. Действительно, сравнивая отношение интегральных интенсивностей основной гармоники и первого обертона $1\text{LO}/2\text{LO}$ для

сильно и слабо разупорядоченных областей, получаем 0.18 и 0.48. Так как в этом отношении все резонансные множителя сокращаются, оно должно быть пропорциональным квадрату фононного волнового вектора, который в свою очередь пропорционален обратному радиусу экситона. Отсюда следует, что уменьшение отношения $1LO/2LO$ для сильного разупорядочения обусловлено увеличением радиуса экситона. Этот вывод базируется на том, что внутризонное фрелиховское взаимодействие, линейное по волновому вектору, имеет полную симметрию кристалла и его матричные элементы равны нулю в длинноволновом пределе. Поскольку экситон является локализованным возбуждением с характерным пространственным размером a , волновой вектор в процессах с его участием определен с точностью до a^{-1} , при котором фрелиховское взаимодействие максимально. При этом экситон через взаимодействие Фрелиха сильно связан с решеткой, что приводит к статическому смещению нормальных координат LO фононов в Г-точке зоны Бриллюэна, т.е. к возникновению поляронов. Поскольку при резонансе рассеяние в ZnO определяется фрелиховским электрон-фононным взаимодействием, доминирующим над вкладом деформационного потенциала, то именно рассеяние электронов (или дырок) в пределах одной зоны макроскопическим полем LO фононов, а не модуляция зонных энергий смещением атомов, определяет интенсивность многофононного рассеяния и вклад различных обертонов.

Суммируя полученные результаты, отметим, что изученное многофононное рассеяние не обертонах полносимметричной моды позволило связать закон изменения интегральных интенсивностей мод с интенсивностью „зеленой“ люминесценции, которая определяется разупорядочением, вызванным легированием Mn. Разупорядочение ведет к изменению структуры экситонного резонанса и, как следствие этого, к модификации резонансных условий для различных обертонов.

Работа выполнена при поддержке SANDiE Network of Excellence of the EU and by the FCT of Portugal (project PTDC/FIS/72843/2006).

Список литературы

- [1] *Klingshirn C.* // Phys. Stat. Sol. (b). 2007. V. 244. N 9. P. 3027.
- [2] *Damen T.C., Porto S.P.S., Tell B.* // Phys. Rev. 1966. V. 142. P. 570.
- [3] *Scote J.F.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. P. 1209.
- [4] *Calleja J.M., Cardona M.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. P. 3753.

- [5] *Ashkenov N., Mbenkum B.N., Bundesmann C.* et al. // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. P. 126.
- [6] *Lorenz M., Kaidashev E.M., Rahm A.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 143113.
- [7] *Кайдашев Е.М., Lorenz M., Lenzner J.* et al. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2008. Т. 72. № 8. С. 1212.
- [8] *Liu R., Pan A., Fan H.* et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 136206.
- [9] *Zhang S.L., Zhang Y., Fu Z.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 243108.