

Особенности оптических фононов в спектрах комбинационного рассеяния массива вертикальных микростержней ZnO на кремнии

© Н.В. Лянгузов^{1,2}, А.С. Анохин^{1,3}, Д.И. Левшов^{1,4}, Е.М. Кайдашев^{1,2}, Ю.И. Юзюк¹,
И.Н. Захарченко⁴, О.А. Бунина⁴

¹ Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

² Научно-исследовательский институт механики и прикладной математики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

³ Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону, Россия

⁴ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: n.lianguzov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 июня 2013 г.)

В окончательной редакции 29 июля 2013 г.)

Исследованы поляризованные спектры комбинационного рассеяния массива вертикальных микростержней оксида цинка, синтезированного карботермическим методом на подложке Si(001). Длина стержней составляет $9 \pm 0.5 \mu\text{m}$, а диаметр — $210 \pm 50 \text{ nm}$. Рентгенографические исследования подтвердили взаимную кристаллографическую ориентацию $[001]_{\text{ZnO}} \parallel [001]_{\text{Si}}$ в направлении нормали к плоскости подложки. В спектрах комбинационного рассеяния света стержней наблюдаются запрещенные правилами отбора для монокристалла в геометрии $x(yz)\bar{x}$ -моды $A_1(TO)$ и E_2^{high} и в геометрии $x(zz)\bar{x}$ -мода $E_1(LO)$. Обнаружены квазимоды $Q(TO)$ и $Q(LO)$, спектральное положение которых смещается при изменении угла падения возбуждающего излучения. Путем сравнения спектрального сдвига квазимод с экспериментальными данными для монокристалла произведена оценка интервала углов распространения возбуждающего излучения в массиве стержней, составляющего $\sim 25^\circ$ при фиксированном угле падения.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки, тема № 2.5896 „Развитие методов получения и исследование свойств полупроводниковых наноструктур для создания элементов устройств нанофотоники“.

1. Введение

Оксид цинка благодаря своим оптическим свойствам (прямая зона с шириной $\sim 3.4 \text{ eV}$ и высокая энергия связи экситона $\sim 60 \text{ meV}$) находит все больше применений в светоизлучающих и поглощающих устройствах УФ и видимого диапазона, конкурируя с такими широкозонными полупроводниками, как GaN или InGaN, имеющими более высокую стоимость и технологическую сложность изготовления. Для указанных приложений предпочтительно получение структур ZnO в микро- и нанокристаллической форме [1–5], ввиду геометрических факторов увеличения отношения поверхности к объему материала и возрастания поглощения/рассеяния света. Применение получаемых структур в качестве элементной базы устройств требует их синтеза в виде механически и электрически связанных массивов на таких подложках, как кристаллический кремний, двуокись кремния, сапфир, арсенид галлия и др. Изучение оптических и структурных свойств этих массивов является первичной и неотъемлемой стадией разработки прототипов устройств. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), как методика неразрушающего исследования в совокупности с другими методиками

дает возможность изучения динамики решетки [6–8], примесных состояний при допировании [9,10], приповерхностных оптических явлений и эффектов [11–13]. В нашей работе методикой спектроскопии КРС исследованы особенности оптических фононов в массиве вертикальных стержней оксида цинка на монокристаллической подложке кремния. На основании полученных результатов и сравнения их с данными для других подобных структур и монокристалла ZnO сделаны выводы об оптических свойствах исследуемого массива относительно светорассеивающих свойств.

2. Эксперимент

Массив микростержней ZnO получен методом карботермического синтеза [14] на подложке Si(001) с тонкопленочным подслоем ZnO толщиной $\sim 80 \text{ nm}$ без катализатора роста. Реакционная камера для синтеза стержней представляла собой вакуумируемую кварцевую трубу, помещенную в горизонтальную печь. Прекурсор (спрессованная смесь порошков ZnO и графита в весовом соотношении 1 : 1) помещался внутрь кварцевой пробирки диаметром 16 mm и длиной 17 cm у закрытого конца, а подложка — на удалении 4 cm от него в сторону

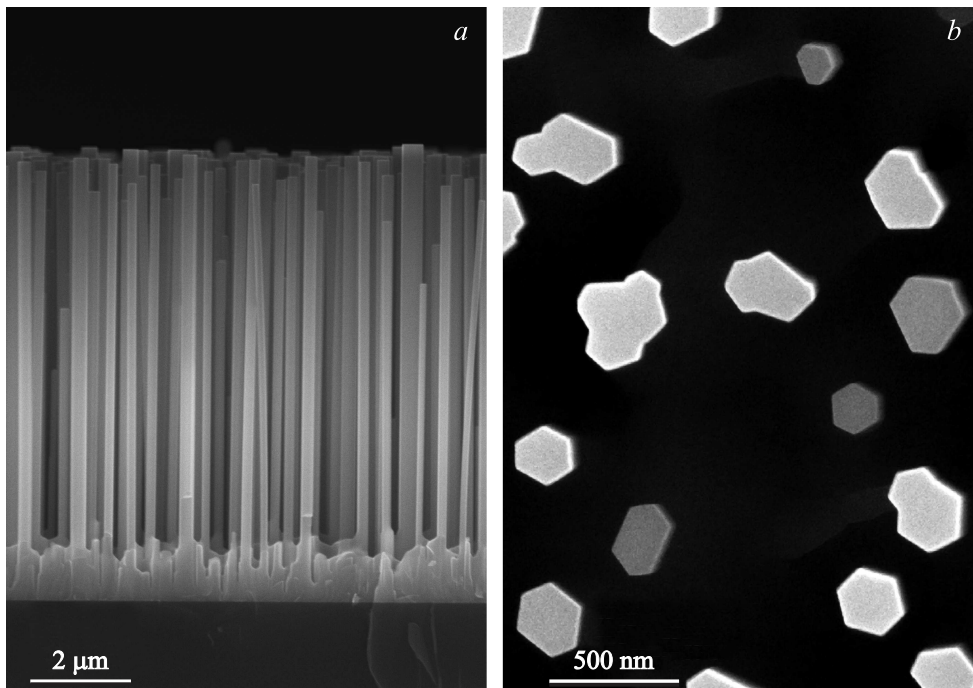


Рис. 1. Массив стержней ZnO, полученный на подложке Si (001) без катализатора роста при давлении $P = 50$ Torr на расстоянии $L = 4$ см. Поперечное сечение (торец скола) — *a*), вид сверху — *b*).

открытого конца. Далее, пробирка загружалась в камеру, так, что прекурсор располагался в центре нагревателя. Значение температуры подложки составляло 930°C . Прекурсор нагревался до температуры 950°C . Время нагрева составляло 35 min, время выдержки рабочей температуры — 10 min. Давление буферного газа (аргона) устанавливалось равным 50 Torr, с фиксированной скоростью потока $200\text{ cm}^3/\text{min}$.

Морфология полученного образца изучалась методом сканирующей электронной микроскопии на приборе FE-SEM Zeiss SUPRA 25. Микрофотографии регистрировались при съемке как параллельно поверхности, так и с торца скола. На дифрактометре Rigaku ULTIMA IV Theta-Theta Type ($\text{CuK}\alpha_1$ излучение) выполнены рентгенографические исследования синтезированного массива стержней. Регистрировались симметричные $\omega/2\theta$ -дифрактограммы, кривая качания (ω -скан), φ -скан рефлекса $(114)_{\text{ZnO}}$ и полюсная фигура рефлекса $(103)_{\text{ZnO}}$. Динамика решетки стержней ZnO изучалась методом спектроскопии КРС с помощью рамановского спектрографа Renishaw при возбуждении излучением Ar^+ лазера (514.5 nm). Для фокусировки возбуждающего излучения использовался объектив увеличением 100 крат с фокусным пятном площадью $\sim 1\text{ }\mu\text{m}^2$ и фокусным расстоянием 8 mm. Подавление линии возбуждающего излучения осуществлялось краевым фильтром, позволяющим регистрировать КРС-спектры от 150 cm^{-1} . Регистрировались поляризованные КРС-спектры в геометриях обратного рассеяния $x(zz)\bar{x}$, $x(yz)\bar{x}$, $x(yu)\bar{x}$ и $z(xx)\bar{z}$. Здесь, система координат, связанная с образ-

цом, была выбрана таким образом, что ось z совпадает с кристаллографической осью c стержней, а оси x и y лежат в плоскости подложки и ортогональны друг другу и оси z . КРС-спектры сняты также в наклонных геометриях с падением возбуждающего излучения под углами $\beta = 70^\circ (\chi_1(\xi_1\xi_1)\bar{\chi}_1)$ и $\beta = 45^\circ (\chi_2(\xi_2\xi_2)\bar{\chi}_2)$ к оси c стержней. Здесь направления χ и ξ ортогональны друг другу и лежат в плоскости xz , обозначая направления падения и поляризации, соответственно. Все КРС-спектры регистрировались при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Пространственная ориентация полученных стержней вдоль направления нормали к подложке продемонстрирована на рис. 1, *a*. Также на данном изображении хорошо заметен сплошной слой ZnO толщиной $\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$, сформированный на начальном этапе роста стержней поверх исходного подслоя ZnO. Средняя длина стержней составляет $9 \pm 0.5\text{ }\mu\text{m}$. В поперечном сечении стержни представляют собой шестиугольники, близкие к правильным, или более сложные многоугольники, сформированные слиянием шестиугольных фигур, что продемонстрировано соответствующей микрофотографией на рис. 1, *b*. В плоскости подложки стержни ориентированы гранями друг относительно друга в произвольном порядке. Средний диаметр стержней составляет $210 \pm 50\text{ nm}$. Плотность поверхностного распределения

стержней насчитывает $\sim 4 \mu\text{m}^{-2}$, являясь однородной характеристикой вдоль всей поверхности.

В $\omega/2\theta$ -рентгенограмме образца стержней присутствуют только рефлекс $(004)_{\text{Si}}$ и отражения от семейства плоскостей $\{00l\}$ оксида цинка (рис. 2), что однозначно свидетельствует о кристаллографической ориентации осей c стержней в направлении нормали к поверхности Si (001) . По угловым положениям 2θ -рефлексов $(002)_{\text{ZnO}}$ и $(004)_{\text{ZnO}}$ рассчитан параметр элементарной ячейки $c = 5.207 \text{ \AA}$. Из значений 2θ рефлексов $(114)_{\text{ZnO}}$ и $(103)_{\text{ZnO}}$ и значения c в гексагональной установке определен параметр элементарной ячейки $a = 3.251 \text{ \AA}$. Параметры a и c превышают аналогичные значения для монокристалла ZnO [15] на 0.001 и 0.002 \AA соответственно. Полуширина кривой качания для рефлекса $(002)_{\text{ZnO}}$ составила 1° . В плоскости сопряжения с подложкой Si стержни оксида цинка демонстрируют полную азимутальную разориентацию, что проявилось в ϕ -скане рефлекса $(114)_{\text{ZnO}}$ как постоянное высокое значение интенсивности отражения для любых значений ϕ , и в полюсной фигуре рефлекса $(103)_{\text{ZnO}}$ в виде однородного кольца (вставка на рис. 2).

Спектры КРС стержней ZnO регистрировались с целью выявления дополнительных особенностей, связанных со специфической конфигурацией данных объектов и сравнивались со спектрами монокристалла ZnO [16], зарегистрированными при комнатной температуре, и спектрами других подобных структур [13]. Оксид цинка со структурой вюрцита принадлежит к пространственной группе C_{6v}^4 . [17]. Оптические фононы центра зоны Бриллюэна (в Γ -точке) описываются набором неприводимых представлений: $\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$. Все моды, кроме „молчащих“ B_1 , активны в КРС. Моды E_1 и A_1 расщепляются в Γ -точке на поперечную (TO) и продольную (LO). Колебания A_1 параллельны кристаллографической оси c , а E_1 — перпендикулярны ей. Неполярные моды E_2 имеют две частоты: E_2^{low} и E_2^{high} , связанные с колебаниями подрешеток Zn и O соответственно [17–19].

Отметим, что в КРС-спектре монокристаллического кремния, использованного в качестве подложки для роста стержней, присутствует только одна интенсивная узкая линия с частотой 520.5 cm^{-1} , соответствующая трехкратно вырожденной фононной моде T_{2g} . Это дает возможность простого вычитания эталонного КРС-спектра подложки из общего спектра образца для получения „чистого“ КРС-спектра массива стержней ZnO. Также наличие моды кремния T_{2g} в КРС-спектрах образцов не только не препятствует анализу, но и является незаменимым и удобным для калибровки спектров ZnO. Такая специфика эксперимента уже подчеркивалась авторами работы [8], где корректировка производилась по плазменным линиям возбуждающего лазерного излучения.

На рис. 3 представлены поляризованные КРС-спектры массива стержней ZnO после вычитания спектра подложки, снятые в диапазоне $170\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ в четырех раз-

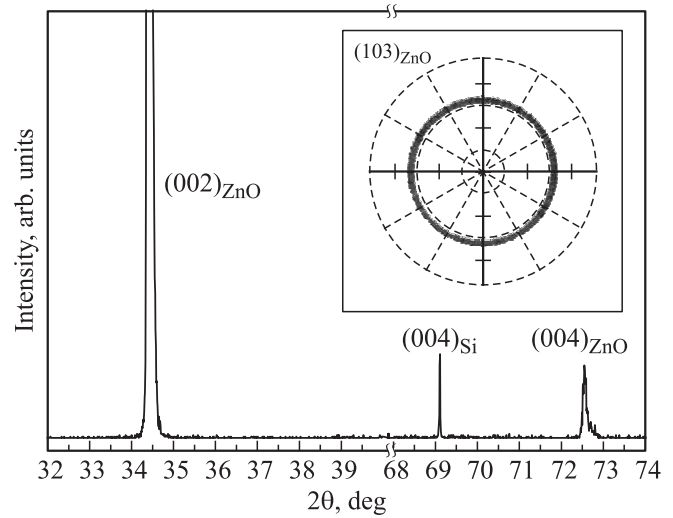


Рис. 2. $\omega/2\theta$ -рентгенограмма массива стержней ZnO на Si. На вставке — полюсная фигура рефлекса $(103)_{\text{ZnO}}$.

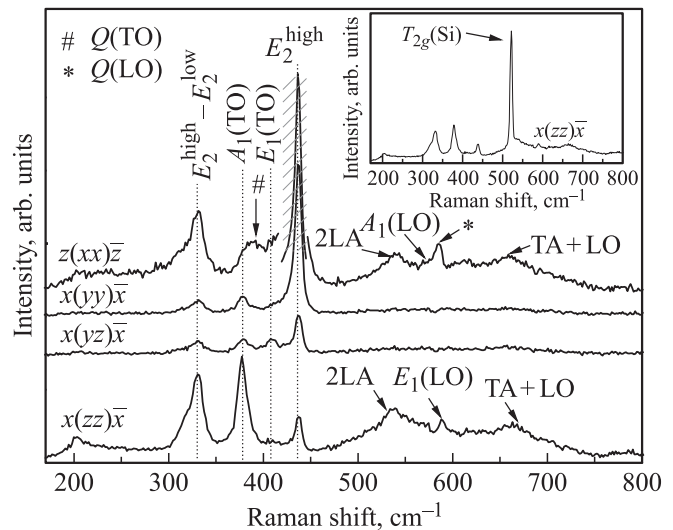


Рис. 3. Сравнительная картина зарегистрированных в 4 различных геометриях обратного рассеяния поляризованных КРС-спектров массива стержней ZnO после вычитания спектра подложки. На вставке изображен спектр образца стержней, зарегистрированный в геометрии $x(zz)\bar{x}$ до вычитания спектра кремния.

личных геометриях рассеяния, что позволяет наблюдать все КРС-активные моды оксида цинка первого порядка, кроме моды E_2^{low} при $\sim 101 \text{ cm}^{-1}$. На вставке в рис. 3 изображен спектр образца стержней, зарегистрированный в геометрии $x(zz)\bar{x}$, до вычитания спектра кремния. Видно, что мода T_{2g} кремния с частотой 520.5 cm^{-1} не накладывается в точности ни на одну из мод оксида цинка, что делает операцию вычитания спектра подложки полностью правомерной. В $z(xx)\bar{z}$ -спектре (симметрия $E_2 + A_1$) доминирует мода E_2^{high} с частотой 437 cm^{-1} (на рис. 3 ее интенсивность уменьшена втрое для удобства

представления) и мода с частотой 332 cm^{-1} , отнесенная авторами [16] к разностному фонону $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$. Кроме них присутствуют широкие слабоинтенсивные моды с частотами 540 и 667 cm^{-1} , относящиеся, вероятнее всего, к обертонам LA-симметрии A_1 и TA + LQ симметрии E_1 соответственно [16]. Отметим особо наличие двух пиков с частотами ~ 390 и $\sim 585 \text{ cm}^{-1}$, которые мы относим к квази TO ($Q(\text{TO})$) и квази LO ($Q(\text{LO})$) модам [18,20] соответственно. Происхождение и особенности этих мод ниже будут обсуждаться отдельно. Разрешенная правилами отбора в $z(xx)\bar{z}$ -геометрии мода $A_1(\text{LO})$ наблюдалась с частотой 573 cm^{-1} как низкочастотное „плечо“ $Q(\text{LO})$ -моды. В ранней работе [19] наличие моды $A_1(\text{LO})$ с частотой 574 cm^{-1} в соответствующей геометрии рассеяния явно наблюдалось при возбуждении КРС-спектра монокристалла ZnO излучениями с длинами волн менее 406.7 nm . Много позднее [16] данная мода в соответствующей геометрии также была зарегистрирована с частотой 574 cm^{-1} и при возбуждении на длине волны 514.5 nm . Далее, действительное наличие упомянутой моды в $z(xx)\bar{z}$ -спектре нашего образца будет показано в результате обработки. В $x(yu)\bar{x}$ -спектре (симметрия $E_1 + A_1$), вдобавок к модам E_2^{high} и $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$, троекратно уменьшившимся по интенсивности по сравнению с $z(xx)\bar{z}$ -спектром, наблюдается мода $A_1(\text{TO})$ с частотой 377 cm^{-1} , что соответствует правилам отбора. Однако отношения интенсивностей мод симметрии E_2 к интенсивности моды $A_1(\text{TO})$ более чем вдвое превосходят данные величины для монокристалла [16]. Линии, относящиеся к обертонам LA и TA + LO и мода $A_1(\text{LO})$, в спектре данной геометрии не наблюдались. Также отсутствуют в данном спектре и моды $Q(\text{TO})$ и $Q(\text{LO})$. В соответствии с правилами отбора в $x(yz)\bar{z}$ -спектре (симметрия E_1) наблюдается еще один пик с частотой 409 cm^{-1} , относящийся к моде $E_1(\text{TO})$. Отметим, что моды $A_1(\text{TO})$ и E_2^{high} наблюдаются в этой геометрии с весьма большой интенсивностью (превосходящей интенсивность моды $E_1(\text{TO})$), хотя и являются запрещенными правилами отбора. К сожалению, мода E_2^{low} , подчиняющаяся тем же правилам отбора, что и мода E_2^{high} , не была зарегистрирована ввиду особенностей спектрографа (краевой фильтр от 150 cm^{-1}). В КРС-спектре монокристалла в геометрии $x(yz)\bar{x}$ наблюдалось доминирование моды $E_1(\text{TO})$ над модами $A_1(\text{TO})$ и E_2^{high} , имеющими многократно меньшую интенсивность [13,16]. Наконец, в геометрии рассеяния $x(zz)\bar{x}$ (симметрия A_1), в соответствии с правилами отбора и данными [16,19], нами был зарегистрирован КРС-спектр с преобладающей по интенсивности модой $A_1(\text{TO})$ с частотой 377 cm^{-1} . В данном спектре также хорошо различимы обертоны LA и TA + LO. Узкий пик с частотой 589 cm^{-1} мы относим к моде $E_1(\text{LO})$. Несмотря на запрещенность данной моды правилами отбора в соответствующем спектре, она наблюдалась ранее [16], и ее появление объяснялось наличием внутризонного фрелиховского взаимодействия. Мы же склоняемся к

тому, что наличие данной моды в большей степени вызвано переотражениями возбуждающего и рассеянного излучения от боковых граней стержней, что приводит к нарушению правил отбора. Отметим, что в данном спектре также с весьма большой интенсивностью наблюдались разностный фонон $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$ и мода E_2^{high} , запрещенная при этой геометрии правилами отбора для монокристалла. Мода E_2^{low} , подчиняющаяся тем же правилам отбора, не была зарегистрирована по ранее упомянутой причине. Общей тенденцией для всех спектров массива стержней, возбуждаемых перпендикулярно оси c , является нарушение правил отбора, приводящее к значительному повышению интенсивности мод симметрии E_2 . Обусловлен данный эффект должен быть рядом особенностей распространения оптического излучения в массиве вертикальных микроотрезков (геометрическими особенностями образца). Наиболее вероятной из них представляется распространение возбуждающего излучения с компонентой волнового вектора вдоль оси стержней за счет многократных переотражений от боковых граней. Также возможен поворот плоскости поляризации при прохождении излучения с длиной волны 514.5 nm через стержни перпендикулярно их оси, поскольку размеры последних в данном направлении сопоставимы с величиной $\lambda/2$. Нельзя исключать и дифракционных явлений при взаимодействии излучения с массивом оптических неоднородностей с характерными размерами порядка длины волны, которым и является исследуемый массив стержней. Для подтверждения нарушения правил отбора благодаря геометрическим особенностям исследуемого образца проведен дополнительный эксперимент по регистрации КРС-спектров отдельного микроотрезка ZnO. Такой объект был подготовлен путем отделения стержней от массива ультразвуковым воздействием в жидкой среде (этанол) с последующим нанесением и высушиванием полученной субстанции на поверхности скола монокристалла MgO. Были зарегистрированы поляризованные спектры в геометриях $x(zz)\bar{x}$, $x(yz)\bar{x}$ и $x(yu)\bar{x}$, при прочих равных условиях, указанных ранее в экспериментальной части. В отличие от спектров массива стержней, в спектрах отдельного стержня не наблюдалось нарушения правил отбора. А именно, запрещенная в определенных геометриях рассеяния мода симметрии E_2 отсутствовала, а значения соотношений интенсивностей мод симметрий A_1 и E_2 соответствовали таковым значениям для монокристалла ZnO. В работе [13] в КРС-спектрах массива вертикальных стержней ZnO со средним размером кристаллитов много меньше длины волны возбуждающего излучения (514.5 nm) наблюдались широкие интенсивные поверхностные моды с частотами 475 и 570 cm^{-1} . В КРС-спектрах нашего образца данные моды отсутствуют, что свидетельствует о высокой степени трансляционной симметрии синтезированных нами стержней.

На рис. 4 приведены КРС-спектры массива стержней ZnO, зарегистрированные в геометриях $x(zz)\bar{x}$,

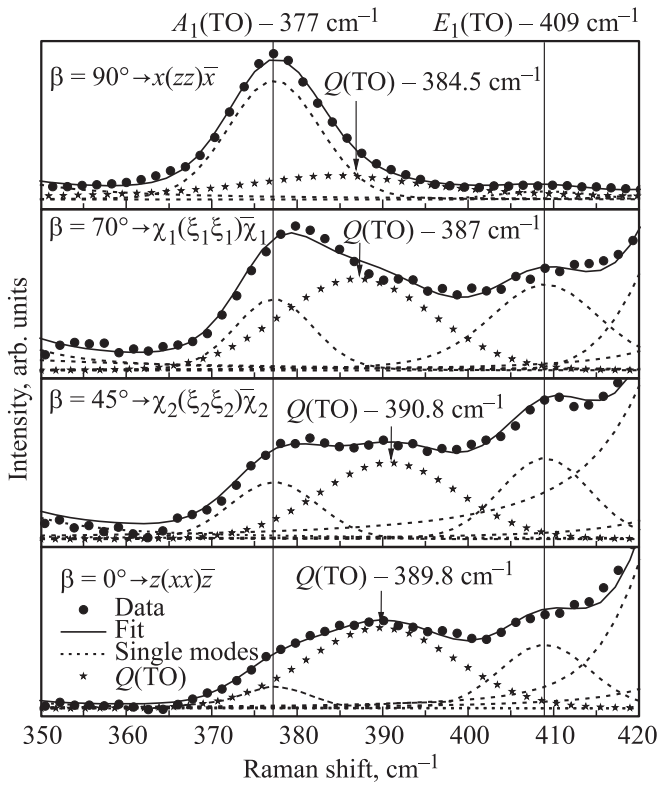


Рис. 4. КРС-спектры массива стержней ZnO в диапазоне 350–420 cm^{-1} , зарегистрированные в геометриях $x(zz)\bar{x}$, $\chi_1(\xi_1\xi_1)\bar{\chi}_1$, $\chi_2(\xi_2\xi_2)\bar{\chi}_2$ и $z(xx)\bar{z}$, и результаты разделения спектров на отдельные контуры.

$\chi_1(\xi_1\xi_1)\bar{\chi}_1$, $\chi_2(\xi_2\xi_2)\bar{\chi}_2$ и $z(xx)\bar{z}$ в диапазоне 350–420 cm^{-1} , соответствующем ТО-модам, и результаты разделения на отдельные контуры. Вертикальными линиями отмечены положения мод $A_1(\text{TO})$ и $E_1(\text{TO})$, определенные из спектров, полученных в геометриях $x(zz)\bar{x}$ и $x(yz)\bar{x}$ соответственно. В выбранном диапазоне со стороны низких частот в спектрах присутствует „плечо“ моды $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$, а со стороны высоких частот — „плечо“ моды E_2^{high} . В результате моделирования в $x(zz)\bar{x}$ -спектре ($\beta = 90^\circ$) можно выделить моду $E_1(\text{TO})$ с малой интенсивностью, запрещенную правилами отбора. Аналогично, в $z(xx)\bar{z}$ -спектре ($\beta = 0^\circ$) присутствуют запрещенные моды $A_1(\text{TO})$ и $E_1(\text{TO})$. В каждой из четырех перечисленных геометрий наблюдается широкая специфическая линия с частотой, изменяющейся в пределах 385–390 cm^{-1} , которую мы связываем с $Q(\text{TO})$ -модой. С уменьшением угла β от 90° до 0° интенсивность данной моды возрастает, а положение смещается в сторону больших частот. Именно из-за спектрального сдвига этой линии мы относим ее к $Q(\text{TO})$ -моды. При этом, для крайних значений угла β частота $Q(\text{TO})$ -моды не достигает частот ни $A_1(\text{TO})$ при $\beta = 90^\circ$, ни $E_1(\text{TO})$ при $\beta = 0^\circ$.

Аналогичная процедура измерений проведена и для диапазона 560–600 cm^{-1} , соответствующего LO-модам

(рис. 5). Для этого диапазона разделение на отдельные контуры трех из четырех спектров затруднено ввиду малой величины соотношения сигнал-шум, и произведено оно не было. Однако, очевидным является факт смещения $Q(\text{LO})$ -моды в направлении низких частот при уменьшении угла β . Данная мода при рассеянии под углом $\beta = 90^\circ$ представляет собой „чистую“ $E_1(\text{LO})$ -моду с частотой 589 cm^{-1} . При значении $\beta = 0^\circ$ $z(xx)\bar{z}$ -спектр имеет достаточную величину соотношения сигнал-шум для моделирования, представленного на рис. 6. Асимметрия линии в соответствующем диапазоне вызвана суперпозицией „чистой“ $A_1(\text{LO})$ -моды с частотой 573 cm^{-1} и $Q(\text{LO})$ -моды с частотой 585 cm^{-1} .

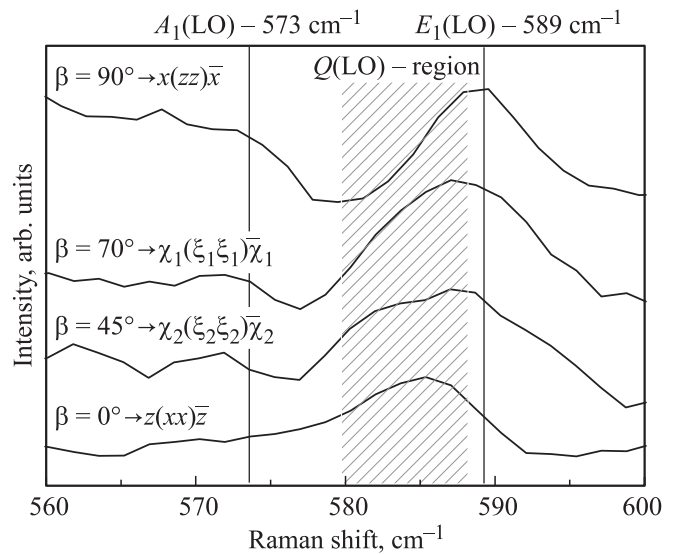


Рис. 5. КРС-спектры массива стержней ZnO в диапазоне 560–600 cm^{-1} , зарегистрированные в геометриях $x(zz)\bar{x}$, $\chi_1(\xi_1\xi_1)\bar{\chi}_1$, $\chi_2(\xi_2\xi_2)\bar{\chi}_2$ и $z(xx)\bar{z}$.

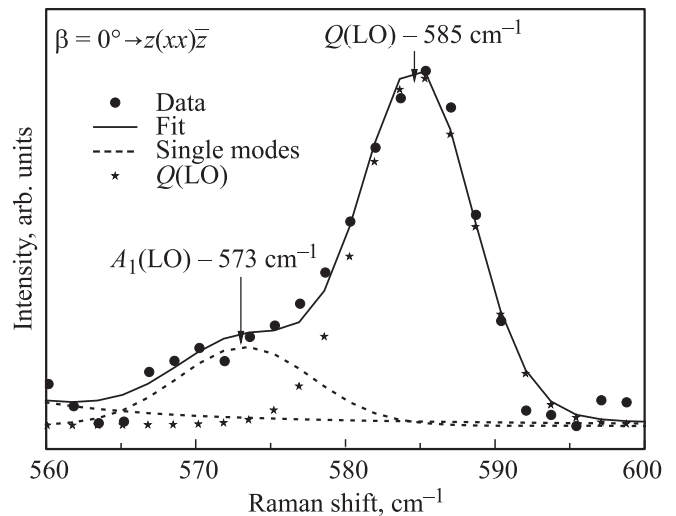


Рис. 6. КРС-спектр массива стержней ZnO в диапазоне 560–600 cm^{-1} , зарегистрированный в геометрии $z(xx)\bar{z}$ и результат разделения спектра на отдельные контуры.

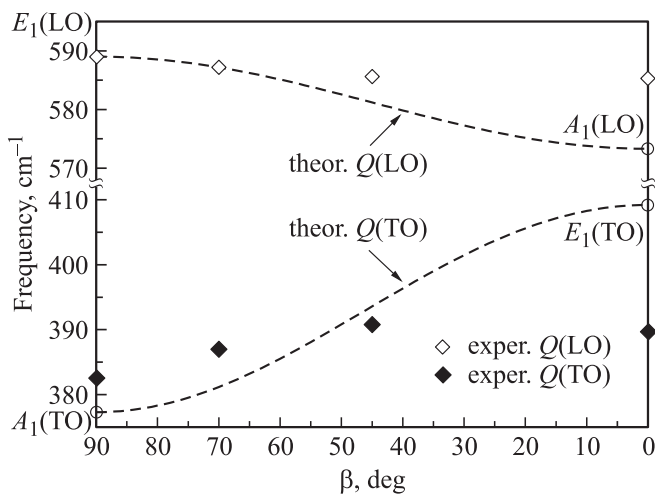


Рис. 7. Теоретические зависимости (штриховые линии) спектрального положения $Q(TO)$ - и $Q(LO)$ -мод от угла распространения возбуждающего излучения β . Символами обозначены спектральные положения линий квазимод в КР-спектрах массива стержней ZnO.

Зависимость частоты квазимод от угла распространения возбуждающего излучения β описывается теорией [17]. Для структуры типа вюрцита дальнедействующее электростатическое поле рассматривается как преобладающий механизм взаимодействия между полярными фононами [17,18]. В данном предположении теория предсказывает спектральное положение $Q(TO)$ -моды между частотами „чистой“ $A_1(TO)$ -моды и „чистой“ $E_1(TO)$ -моды в соответствии с выражением:

$$\omega_{Q(TO)}^2 = \omega_{A_1(TO)}^2 \cos^2 \beta + \omega_{E_1(TO)}^2 \sin^2 \beta. \quad (1)$$

Также $Q(LO)$ -мода должна испытывать спектральный сдвиг от значения частоты „чистой“ $E_1(LO)$ -моды к значению частоты „чистой“ $A_1(LO)$ -моды в соответствии с выражением:

$$\omega_{Q(LO)}^2 = \omega_{E_1(LO)}^2 \cos^2 \beta + \omega_{A_1(LO)}^2 \sin^2 \beta. \quad (2)$$

В работе [20] зависимость частоты квазимод от угла распространения возбуждающего излучения в монокристалле согласуется с теоретическими выражениями в точности, соответствующей аппаратной погрешности, а спектральная ширина данных линий сопоставима с ширинами „чистых“ A_1 и E_1 мод. В случае аксиальной текстуры массива стержней с развитой поверхностью боковых кристаллографических граней типа (100) и (110) говорить об определенном угле распространения оптического излучения не представляется возможным, ввиду переотражений и распространения возбуждающего излучения, входящего в каждый микрокристалл через различные кристаллографические грани под различными углами. На рис. 7 штриховыми линиями приведены теоретические кривые зависимости частоты квазимод от угла распространения оптического излучения, рассчитанные в соответствии с выражениями (1, 2) и наблюдаемыми для наших образцов частотами мод $A_1(TO)$,

$E_1(TO)$ и $E_1(LO)$, $A_1(LO)$. Отдельными символами отмечены экспериментально наблюдаемые в исследуемом массиве стержней частоты квазимод в зависимости от угла падения возбуждающего излучения β . Совмещение экспериментальных точек с теоретическими кривыми в направлении оси абсцисс дает интервал значений угла распространения излучения $50-65^\circ$ для кривой $Q(TO)$ и интервал $65-90^\circ$ для кривой $Q(LO)$.

Спектральная ширина $Q(TO)$ -моды, наблюдаемая в КРС-спектрах исследуемого массива стержней ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$) вдвое превосходит ширины линий $A_1(TO)$ и $E_1(TO)$. Данный эффект мы объясняем распространением возбуждающего излучения в стержнях под различными углами. Вызванное этим дополнительное уширение линии $Q(TO)$ -моды на $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ дает при проецировании на теоретическую кривую $Q(TO)$ интервал углов распространения возбуждающего излучения $\sim 25^\circ$ при фиксированном угле падения.

4. Заключение

Синтезированный карботермическим методом образец ZnO представляет собой массив ориентированных перпендикулярно подложке Si (001) микростержней длиной $9 \pm 0.5 \mu\text{m}$ и диаметром $210 \pm 50 \text{ nm}$. Рентгенографические исследования подтвердили взаимную кристаллографическую ориентацию $[001]_{\text{ZnO}} \parallel [001]_{\text{Si}}$ в направлении нормали к плоскости подложки. Вычисленные параметры элементарной ячейки стержней практически не отличаются от параметров ячейки монокристалла. В поляризованных КРС-спектрах массива стержней наблюдаются запрещенные правилами отбора для монокристалла в геометрии $x(yz)\bar{x}$ -моды $A_1(TO)$ и E_2^{high} и в геометрии $x(zz)\bar{z}$ -мода $E_1(LO)$. Данный факт свидетельствует о нарушении правил отбора ввиду развитой поверхности боковых кристаллографических граней. Поверхностных мод, свидетельствующих о несовершенстве трансляционной симметрии, в КРС-спектрах стержней обнаружено не было. Также обнаружены квазимоды $Q(TO)$ и $Q(LO)$, спектральное положение которых смещается при изменении угла падения возбуждающего излучения. При этом положения этих мод не соответствуют рассчитанным теоретически. Сравнение полученных данных с теоретическими и экспериментальными данными для монокристалла дает возможность оценки интервала углов распространения возбуждающего оптического излучения в стержнях.

Список литературы

- [1] W. Yang, F. Wan, S. Chen, C. Jiang. *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 1486 (2009).
- [2] V. Houskova, V. Stengla, S. Bakardjieva, N. Murafa. *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 1623 (2008).
- [3] T.W. Hamann, A.B.F. Martinson, J.W. Elam, M.J. Pellin, J.T. Hupp. *Adv. Mater.* **20**, 1560 (2008).

- [4] M. Law, L.E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt, P. Yang. *J. Phys. Chem. B* **110**, 22 652 (2006).
- [5] L.E. Greene, M. Law, B.D. Yuhas, P. Yang. *J. Phys. Chem. C* **111**, 18 451 (2007).
- [6] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A.M. Saitta, J.-C. Chervin, A. Polian. *Phys. Rev. B* **65**, 092 101 (2002).
- [7] H.Y. Shih, T.T. Chen, Y.C. Chen, T.H. Lin, L.W. Chang, Y.F. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 021 908 (2009).
- [8] T. Gruber, G.M. Prinz, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, W. Limmer, A. Waag. *J. Appl. Phys.* **96**, 289 (2004).
- [9] J.D. Ye, S. Tripathy, F.-F. Ren, X.W. Sun, G.Q. Lo, K.L. Teo. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 011 913 (2009).
- [10] T.L. Phan, R. Vincent, D. Cherns, N.X. Nghia, V.V. Ursaki. *Nanotechnology* **19**, 475 702 (2008).
- [11] P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, A. Zwick, N. Combe. *Phys. Rev. B* **77**, 153 306 (2008).
- [12] R. Gupta, Q. Xiong, G.D. Mahan, P.C. Eklund. *Nano Lett.* **3**, 1745 (2003).
- [13] R. Gupta, P. Bhattacharya, Yu.I. Yuzuk, K. Sreenivas, R.S. Katiyar. *J. Crys. Growth* **287**, 39 (2006).
- [14] B.D. Yao, Y.F. Chan, N. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 757 (2002).
- [15] H. Mcmurdie, M. Morris, E. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, L. Ettliger, C. Hubbard. *Powder Diffr.* **1**, 76 (1986).
- [16] R. Cusco, E. Alarcon-Llado, J. Ibanez, L. Artus. *Phys. Rev. B* **75**, 165 202 (2007).
- [17] R. Loudon. *Adv. Phys.* **13**, 423 (1964).
- [18] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto. *Phys. Rev.* **181**, 1351 (1969).
- [19] J.M. Calleja, M. Cardona. *Phys. Rev. B* **16**, 3753 (1977).
- [20] E. Alarcon-Llado, R. Cusco, L. Artus, J. Jimenez, B. Wang, M. Callahan. *J. Phys. Cond. Matter* **20**, 445 211 (2008).