Резонансное неупругое рассеяние света и фотолюминесценция в изолированных квантовых точках nc-Si/SiO₂

© Ф.Б. Байрамов^{*+¶}, В.В. Топоров^{*}, Е.Д. Полоскин^{*}, Б.Х. Байрамов^{*}, C. Röder[•], C. Sprung[•], K. Bohmhammel[•], J. Seidel[•], G. Irmer[•], A. Lashkul[‡], E. Lähderanta[‡], Y.W. Song^Λ

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий

Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

• Institutre of Theoretical Physics, University of Mining and Technology,

Freiberg, Germany

[‡] Lappeenranta University of Technology,

Lappeenranta, Finland

^A Korea Polytechnic University, 2121, Jyndwang-dong, Siheungcity, Gyeonggi-do,

429-793, Korea

(Получена 17 июля 2012 г. Принята к печати 17 июля 2012 г.)

Сообщается об обнаружении при комнатной температуре спектров резонансного неупругого рассеяния света пространственно ограниченными оптическими фононами, а также экситонной фотолюминесценции, обусловленной эффектами размерного квантования для образцов, состоящих из ансамбля изолированных квантовых точек (KT) nc-Si/SiO₂. Показано, что исследовавшиеся образцы являются сверхчистыми KT nc-Si/SiO₂ высокого кристаллического совершенства без присутствия аморфной фазы α -Si и вредных химических реагентов. Путем сравнения полученных экспериментальных данных с феноменологической теорией в модели сильного пространственного ограничения оптических фононов выявлена необходимость учета более корректной формы весовой функция для локализованных оптических фононов. Показано, что одновременная регистрация спектров неупругого рассеяния света локализованными фононами и экситонной люминесценции электронно-дырочными парами в КТ nc-Si/SiO₂ дает возможность самосогласованным образом при комнатной температуре определять наиболее достоверные значения диаметра KT nc-Si/SiO₂.

1. Введение

Исследования наноструктур на основе кремния представляют значительный научный и прикладной интерес как привлекательные объекты для теоретического и экспериментального изучения проявления эффектов размерного квантования. Они интенсивно исследуются также вследствие того, что совместимы с существующими технологиями, базирующимися на кремнии, и играют важную роль в современной микроэлектронике. В отличие от объемного кристаллического кремния в них наблюдается люминесценция в видимой области спектра. Поэтому наноструктуры на основе кремния считаются наиболее перспективным материалом для наноэлектроники [1], спинтроники, для оптоэлектроники и создания экономных фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии [2]. Они могут быть использованы и как нетоксичные эффективные биосенсоры [3], для разработки эффективных методов, позволяющих осуществлять адресную доставку лекарственных средств и детектировать их пространственное положение в организме. Преимущества использования для этих целей кремниевых наночастиц связаны как с их биосовместимостью и биодеградацией, так и с большой удельной поверхностью, что может приводить к появлению большого числа оборванных связей. Последние в свою очередь могут служить центрами захвата различных функциональных групп. Низкая теплопроводность с малым тепловым потоком в наноструктурах Si по сравнению с объемными материалами кремния делают их также перспективными кандидатами для термоэлектрического охлаждения и термоэлектрических приборов [4,5].

Основные физические характеристики низкоразмерных структур помимо самого материала в значительной мере определяются реальными геометрическими параметрами (размерами, формой) и фазовым составом (аморфной, кристаллической или их смесью). Особый интерес среди различных наноструктур Si представляют квантовые точки (КТ) кремния, в которых эффекты размерного квантования проявляются наиболее ярко. Отметим также, что спиновые состояния электронов в полупроводниковых КТ гораздо менее чувствительны к декогерентизирующему воздействию внешнего окружения, чем зарядовые состояния. Вследствие этого электронные спины в КТ предполагаются перспективными кандидатами в кубиты для масштабируемых систем обработки квантовой информации [6], когда при увеличении количества КТ может появиться возможность создавать достаточно сложные архитектуры для многокубитных квантовых вычислений [7].

В связи с этим исследования, направленные на разработку новых методов контроля указанных параметров, являются крайне востребованными. Одним из таких

[¶] E-mail: Bairamov@mail.ioffe.ru

наиболее эффективных, быстрых и не разрушающих материал (как для объемных, так и КТ) методов является лазерная спектроскопия неупругого рассеяния света, когда появляется возможность получения необходимой информации по спектрам различных, как электронных, так и решеточных, возбуждений (например, [8–13]).

В данной работе сообщается об обнаружении при комнатной температуре неупругого рассеяния света локализованными оптическими фононами, а также экситонной фотолюминесценции в образцах, состоящих из ансамбля изолированных наночастиц Si/SiO2. Сравнением полученных спектральных параметров для наночастиц Si/SiO2 с аналогичными данными, полученными по спектрам неупругого рассеяния света в специально не легированном образце объемного кристаллического кремния и при одних и тех же экспериментальных условиях, непосредственно установлен резонансный характер такого рассеяния. Установлено, что эти спектры демонстрируют обнаружение ярко выраженных эффектов размерного квантования как для колебательных, так и электронных состояний в зоне Бриллюэна кремния. Они показывают, что метод коллоидной химии дает возможность получать сверхчистые кристаллические КТ nc-Si без присутствия аморфной фазы *α*-Si и вредных химических реагентов. Путем сравнения полученных экспериментальных данных с феноменологической теорией в модели сильного пространственного ограничения оптических фононов выявлена необходимость учета более корректной формы весовой функции для локализованных оптических фононов. Показано, что одновременная регистрация спектров неупругого рассеяния света локализованными оптическими фононами и экситонной люминесценции в КТ nc-Si/SiO2 дает возможность самосогласованным образом при комнатной температуре определять наиболее достоверные значения диаметра КТ nc-Si/SiO₂.

2. Экспериментальная методика

Исследуемые образцы состояли из ансамбля изолированных наноструктур КТ Si/SiO2. Спектры неупругого рассеяния света и люминесценции регистрировались при комнатной температуре с использованием модифицированного и автоматизированного нами двойного спектрометра ДФС-24 (ЛОМО). В качестве детекторов использовались охлаждаемые фотоумножители 986-02 фирмы "Hamamtsu" в режиме счета одиночных фотонов. Поляризованные спектры при параллельных и скрещенных поляризациях падающего и рассеянного света возбуждались непрерывным излучением второй гармоники твердотельного лазера на алюмоиттриевом гранате с длиной волны 532 нм (2.32 эВ) и Не-Ne-лазера с длиной волны 632.18 нм (1.96 эВ). При этом для предотвращения незначительного локального нагрева исследуемой области, специально контролируемого, в частности, по

интенсивности спектров стоксовой и антистоксовой компонент неупругого рассеяния света, а также возможного дополнительного смещения спектрального положения линий в зависимости от мощности лазера, возбуждение спектров осуществлялось при достаточно малой плотности мощности возбуждения $\sim 0.7 \, \rm Br/cm^2$ в геометрии рассеяния назад. Спектральное разрешение составляло 1.1 и 4 см⁻¹. Частотная калибровка спектрометра осуществлялась путем использования неоновой лампы. Погрешность определения частотного положения не превышала $\pm 0.05 \, \rm cm^{-1}$.

Для сравнения, при одних и тех же экспериментальных условиях (длина волны и мощность возбуждающего излучения, температура и др.) также регистрировались спектры неупругого рассеяния света в специально не легированном образце объемного кристаллического кремния.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Типичные спектры неупругого рассеяния света, обнаруженные в стоксовой области частот при возбуждении излучением твердотельного лазера на алюмоиттриевом гранате с длиной волны 532 нм для исследуемого образца, состоящего из ансамбля изолированных наночастиц Si/SiO₂ и для специально не легированного образца объемного кристаллического кремния (*c*-Si), представлены на рис 1. Спектры получены при параллельных поляризациях падающего и рассеянного света. Спектральное разрешение составляло ~ 4 см⁻¹. В спектре наноструктур nc-Si/SiO₂ на рис. 1 сплошной линией

1.0

ntensity, arb.units

0





представлена полоса локализованных оптических фононов при 519.2 см⁻¹. Она хорошо описывается кривой Лоренца с полушириной — полной шириной на половине ее высоты (ПШПВ) $\Gamma_L = 6.2 \text{ см}^{-1}$, полученной из экспериментально измеренного спектра, описываемого кривой Фохта, с учетом поправки на спектральное разрешение $\Gamma_G = 1.1 \text{ см}^{-1}$. Широкая полоса в области частот 920–980 см⁻¹ обусловлена проявлением рассеяния света 2-го порядка. В этом спектре отсутствует полоса вблизи 480 см⁻¹, характерная для аморфного кремния [14–21]. Спектр, аналогичный данному, был получен и для скрещенных поляризаций падающего и рассеянного света. Все эти данные указывают на высокое кристаллическое совершенство полученных квантовых точек nc-Si/SiO₂.

В спектре кристаллического кремния на рис. 1 сплошной линией представлена полоса трехкратновырожденного оптического фонона при 520.6 см⁻¹. Эта линия хорошо описывается кривой Лоренца с ПШПВ $\Gamma_L = 2.7 \text{ см}^{-1}$, полученной из экспериментально измеренного спектра, описываемого кривой Фохта, с учетом поправки на спектральное разрешение $\Gamma_G = 1.1 \text{ см}^{-1}$.

В КТ вследствие сильного пространственного ограничения волновых функций оптических и акустических фононов и нарушений правил отбора по волновому вектору в процессах неупругого однофононного рассеяния света принимают участие фононы не только из центра зоны Бриллюэна в точке Г, как в случае объемных монокристаллов, но также фононы за ее пределами. Вследствие этого фононы описываются суперпозицией плоских волн, и в результате имеют место скоррелированные с уменьшением диаметра уширение и сдвиг максимума линии рассеяния на оптических фононах в низкочастотную сторону по сравнению с объемным материалом. Помимо этого, в изолированных КТ могут появляться дополнительные линии, обусловленные рассеянием света на акустических фононах.

Спектры неупругого рассеяния света, приведенные на рис. 1, также хорошо демонстрируют значительное увеличение интенсивности неупругого рассеяния света в спектрах КТ nc-Si/SiO2. Такое усиление характерно для многозонного резонансного усиления, когда суммарный вклад в рассеяние обусловливается энергетическими переходами между наиболее низкими экситонными уровнями каждой КТ, с энергиями, близкими к энергии возбуждающего излучения. Впервые многозонная теория была введена сначала для объяснения значительного резонансного усиления интенсивности рассеяния света Мандельштама-Бриллюэна акустическими фононами в кристаллах ZnSe [22,23], а затем и оптическими фононами в кристаллах AgI [24]. Впоследствии состоятельность этой теории была подтверждена и для других кристаллов и низкоразмерных структур [8,9,25–27]. Общая величина усиления интегральной интенсивности неупругого рассеяния света в КТ nc-Si/SiO₂ примерно в 6 раз больше, чем для объемного кристаллического кремния.

Обнаруженные спектральные особенности показывают, что метод коллоидной химии дает возможность получать сверхчистые КТ без присутствия аморфной фазы α -Si и вредных химических реагентов. Отсутствие примесей также подтверждается проведенными предварительными высокочувствительными магнитометрическими измерениями. Все эти результаты вместе с обнаружением малой величины значения полуширины линий локализованных оптических фононов указывают на высокое кристаллическое совершенство полученных квантовых точек nc-Si/SiO₂.

Наши расчеты, выполненные в рамках теоретической модели пространственного ограничения оптических фононов [7,8] для КТ сферической формы диаметра d в пренебрежении дисперсией по размеру, показали, что можно получить хорошее согласие между экспериментальными ($\omega_{exp} = 519.2 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_L = 6.2 \text{ см}^{-1}$) и теоретическими ($\omega_{ealc} = 519.2 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_{calc} = 5.4 \text{ см}^{-1}$) значениями, соответственно для частоты и ПШПВ локализованных оптических фононов для исследованных квантовых точек nc-Si/SiO₂ при диаметре КТ d = 3.7 нм. При этом для формы линии в спектре неупругого рассеяния света 1-го порядка локализованными оптическими фононами использована следующая формула [7–9]:

$$I_{i} = \int_{0}^{1} \frac{2\pi q^{2} \left[2 \frac{d^{2}}{(2\pi)^{2}} \frac{\sin(q\frac{d}{2})}{q(4\pi^{2}-q^{2}d^{2})} \right]^{2}}{[\omega_{i} - \omega_{0}(1 - 0.18q^{2})]^{2} + \left(\frac{\Gamma_{0}}{2}\right)^{2}} dq.$$

Здесь Γ_0 — ширина линии оптического фонона в объемном кремнии в точке Γ зоны Бриллюэна (по результатам наших измерений $\Gamma_0 = \Gamma_L = 2.7 \text{ см}^{-1}$), $\omega(1 - 0.18q^2)$ отражает закон дисперсии оптических фононов в объемном кремнии, ω_0 —частота оптического фонона в объемном кремнии (по результатам наших измерений $\omega_0 = 520.6 \text{ см}^{-1}$).

Далее продемонстрируем, что определенное таким образом для КТ nc-Si/SiO₂ значение диаметра d = 3.75 нм хорошо согласуется с данными по люминесценции КТ nc-Si/SiO₂.

На рис. 2 представлен спектр люминесценции, обнаруженный нами в КТ пс-Si/SiO₂, при комнатной температуре при возбуждении непрерывным излучением лазера на алюмоиттриевом гранате с длиной волны 532 нм. Положение максимума полосы люминесценции $E_{PL} \approx 1.81$ эВ при ПШПВ $\Gamma_{PL} \approx 205$ мэВ, что также указывает на малую величину дисперсии их диаметра и высокое кристаллическое совершенство полученных квантовых точек nc-Si/SiO₂.

Установлено, что природа такой "красной" люминесценции [23,28,29] в наших образцах с изолированными КТ nc-Si/SiO₂ также связана с эффектами размерного квантования. Используя выражение для энергии люминесценции [30]

$$E_{\rm PL} = E_{\rm Si} + \frac{3.73}{d^{1.39}},$$

при d = 3.7 нм получаем $E_{\rm PL} = 1.7$ эВ, что достаточно близко к определенному нами значению.



Рис. 2. Спектры экситонной люминесценции ансамбля изолированных квантовых точек nc-Si/SiO₂. Возбуждение спектров осуществлялось излучением второй гармоники твердотельного лазера на алюмоиттриевом гранате с длиной волны 532 нм. Спектры получены при комнатной температуре при параллельных поляризациях падающего и рассеянного света.

При d = 3.7 нм, когда $d < 2a_{\rm B}$ (поскольку в Si боровский радиус экситонов равен $a_{\rm B} = 4.2$ нм), в KT пс-Si/SiO₂ могут существовать локализованные электронно-дырочные пары, скоррелированные кулоновским взаимодействием, или, другими словами, локализованные экситоны Ванье-Мотта. При этом в KT пс-Si/SiO₂ при комнатной температуре выполняется и другое необходимое условие существования экситонов, когда энергия связи экситона $E_x \gg kT$, где k — постоянная Больцмана, T — температура. Таким образом, при комнатной температуре в KT пс-Si/SiO₂ выполняются оба условия — и существования экситонов, и отсутствия теплового размытия их проявления.

Таким образом, одновременная регистрация спектров неупругого рассеяния света локализованными оптическими фононами и экситонной люминесценции позволяет самосогласованным образом при комнатной температуре определять наиболее достоверные значения диаметра КТ nc-Si/SiO₂.

В заключение отметим, что аналогичный подход определения размера КТ может быть использован и для наноструктур других типов, различающихся по форме и размерам (квантовых проводов, квантовых дисков, квантовых слоев и т.д.) и из других материалов.

Работа поддержана грантами Программы фундаментальных исследований президиума РАН № 27 "Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов" и Корейского политехнического университета Джеонгванг-донг, Сихеунг-си, Гиеонгги-до.

Список литературы

 J. Xiang, W. Lu, Y.J. Hu, Y. Wu, H. Yan, C.M. Lieber. Nature (London), 441, 489 (2006).

- [2] B.Z. Tian, X.L. Zheng, T.J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, C.M. Lieber. Nature (London), 449, 885 (2007).
- [3] E. Stern, J.F. Klemic, D.A. Routenberg, P.N. Wyrembak, D.B. Turner-Evans, A.D. Hamilton, D.A. LaVan, T.M. Fahmy, M.A. Reed. Nature (London), 445, 519 (2007).
- [4] A.I. Hochbaum, R. Sihen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang. Nature (London), 451, 163 (2008).
- [5] A.I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W.A. Goddard III, J.R. Heath. Nature (London), 451, 168 (2008) and references therein.
- [6] D. Loss, D.P. DiVincenzo. Phys. Rev. A, 57, 120 (1998).
- [7] L. Gaudreau et al. Nature Phys, 8, 54 (2012).
- [8] Рассеяние света в твердых телах. Под ред. М. Кардона (М., Мир, 1979).
- [9] F.H. Bayramov, G. Irmer, V. V. Toporov, B.H. Bairamov. Jap. J. Appl. Phys., **50**, 05FE06 (2011).
- [10] Б.Х. Байрамов, В.В. Топоров, Ф.Х. Байрамов, G. Irmer, М. Dutta, М.А. Stroscio. Комбинационное рассеяние — 80 лет исследований (М., ФИАН им. П.Н. Лебедева, 2008) с. 326.
- [11] B.H. Bairamov, A. Heinrich, G. Irmer, V.V. Toporov, E. Ziegler. Phys. Status Solidi B, 119, 227 (1983).
- [12] G. Irmer, V.V. Toporov, B.H. Bairamov, J. Monecke. Phys. Status Solidi B, 119, 595 (1983).
- [13] B.H. Bairamov, V.A. Voitenko, I.P. Ipatova. Phys. Reports, 229, 221 (1993).
- [14] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. Sol. St. Commun., 39, 625.
- [15] L.H. Campbell, P.M. Fauchet. Sol. St. Commun., 58, 739 (1986).
- [16] J. Zi, H. Buscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, X. Xie. Appl. Phys. Lett., 69, 200 (1996).
- [17] Решина, Е.Г. Гук. ФТП, 27, 728 (1993).
- [18] В.Г. Голубев, В.Ю. Давыдов, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов. ФТТ, **39**, 1348 (1997).
- [19] С.В. Гайслер, О.И. Семенова, Р.Г. Шарафутдинов, Б.А. Колесов. ФТТ, 46, 1484 (2004).
- [20] G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A.R. Pennisi, S.L. Rosa. Phys. Rev. B, 73, 033 307 (2006).
- [21] Н.Е. Маслова, А.А. Антоновский, Д.М. Жигунов, В.Ю. Тимошенко, В.Н. Глебов, В.Н. Семиногов. ФТП, 44, 1074 (2010).
- [22] B.H. Bairamov, A.V. Gol'tsev, E. Karajamaki, R. Laiho, T. Levola, V.V. Toporov. Sov. Phys. Solid State, 25, 739 (1983).
 [ΦΤΤ, 25, 1286 (1983)].
- [23] E. Karajamaki, R. Laiho, T. Levola, B.H. Bairamov, A.B. Gol'tsev, V.V. Toporov. Phys. Rev. B, 29, 4508 (1984).
- [24] B.H. Bairamov, N.V. Lichkova, A.B. Gol'tsev, V.D. Timofeev, V.V. Toporov. Sov. Phys. Solid. State, 29, 244 (1987). [ΦΤΤ, 29, 754 (1987)].
- [25] A. Cantarero, C. Trallero-Giner, M. Cardona. Phys. Rev. B, 39, 8388 (1989).
- [26] R.P. Miranda, M.I. Vasilevskiy, C. Trallero-Giner. Phys. Rev. B, 74, 115 317 (2006).
- [27] A.N. Vamivakas, A. Walsh, Y. Yin, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, A.K. Swan. Phys. Rev. B, 74, 205 405 (2006).
- [28] W.D.A.M. de Boer, T. Gregorkiewicz, D. Timmerman, K. Dohnalova, I.N. Yassievich, H. Zhang, W.J. Buma. NT, 5, 878 (2010).
- [29] A.J. Nozik, M.C. Beard, J.M. Luther, M. Law, R.J. Ellingson, J.C. Johnson. Chem. Rev., 110, 6873 (2010).
- [30] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. Phys. Rev. B, 48, 11024 (1993).
- Редактор Т.А. Полянская

Resonance inelastic light scattering and photoluminescence of isolated colloidal nc-Si/SiO₂ QDs

F.B. Bayramov^{*+}, V.V. Toporov^{*}, E.D. Poloskin^{*}, B.H. Bayramov^{*}, C. Röder[•], C. Prung[•], G. Irmer[•], A. Lashkul[‡], E. Lähderanta[‡], Y.W. Song^A

* A.F. loffe Physico-Technical Institute, Rassian Academy of Seiences, 194021 St. Petersburg, Russia
+ St. Petersburg Academic University — Nanotechnology Research and Education Centre Rassian Academy of Seiences, 194021 St. Petersburg, Russia
• Institute of Theoretical Physics, University of Mining and Technology, Freiberg, Germany
* Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland
^ Korea Polytechnic University, 2121, Jundwang-dong, Siheungcity, Gyeonggi-do, 429-793, Korea

Abstract Observation at the room temperature the spectra of the resonant inelastic light scattering by the spatially confined optical phonons as well as the excitonic luminescence caused by confinement effects in the ensemble of isolated quantum dots (QDs) nc-Si/SiO₂ is reported. It is shown that the samples investigated are high purity and high crystalline perfection quality nc-Si/SiO₂ QDs without amorphous phase α -Si and contaminants. Comparison between the experimental data obtained and phenomenological model of the strong space confinement of optical phonons revealed the need of the more accurate form of the weighted function for the confinement of optical phonons. It is shown that simultaneous detection of the inelastic light scattering by the confinement of phonons and the excitonic luminescence spectra by the confined electron-hole pairs in the nc-Si/SiO₂ QDs allows selfconsistently to determin more accurate values of the diameter of the nc-Si/SiO2 QDs.