

УДК 535.361

©1995

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА АЛМАЗНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ В МАТРИЦЕ БРОМИСТОГО КАЛИЯ

С.Н.Миков, А.В.Иго, В.С.Горелик

Физический институт им. П.Н.Лебедева Российской академии наук
117924, Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 10 марта 1995 г.)

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света на ультрамалых (порядка 40 \AA) частицах алмаза, помещенных в диэлектрическую матрицу (бромистый калий). Особенности спектров объяснены влиянием размерного эффекта на фотон-фононное взаимодействие в частицах. Проведено математическое моделирование эффекта и оценены размеры алмазных частиц.

В последнее время одномерные и нульмерные системы (квантовые точки) привлекают все большее внимание исследователей. Такое положение объясняется не только развитием современных методов получения данных систем, но и интересными физическими свойствами этих низкоразмерных твердотельных объектов, обусловленными квантово-размерными эффектами.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является эффективным методом исследования фазового состояния вещества и его фонового спектра. С помощью спектров КР могут быть исследованы также особенности взаимодействия колебательных состояний кристаллических решеток низкоразмерных систем со светом.

Известно, что спектр КР первого порядка крупных образцов алмаза при обычных условиях содержит одну интенсивную линию при 1332 см^{-1} . Ее полуширина и частота максимума зависят от происхождения образцов и условий эксперимента (давление, температура). Однако во всех случаях для крупных кристаллов алмаза в спектре КР присутствует резкий пик вблизи 1332 см^{-1} с полушириной около 2 см^{-1} .

Как показано в [1], спектр КР алмазных порошков субмикронных размеров (порядка $0.5 \mu\text{m}$) по своему виду близок к спектру крупного кристалла алмаза.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований ультрадисперсных порошков алмаза, полученных методами детонационного синтеза [2]. Характерный размер алмазных частиц порошков составляет несколько нм, что обуславливает рассмотрение электронных и колебательных свойств этих частиц с учетом возникающих квантово-размерных эффектов, а сами объекты позволяет представлять как квантовые точки.

В данной работе исследовались три типа порошков (порошки 1-3) детонационного алмаза, полученные разными группами исследователей. По внешнему виду они представляют собой вещество серо-коричневого цвета. Данные структурных исследований [3] дают средний размер частиц 40 Å. Согласно этим данным, частица алмазного порошка состоит из алмазного ядра, имеющего характерный размер в несколько нм, и тонкого поверхностного слоя с отличными от ядра частицы оптическими и электронными свойствами. Предполагается, что приповерхностный слой состоит из неалмазных фаз углерода [3].

Для записи спектров КР были приготовлены образцы по следующей методике: алмазный порошок тщательно перемешивался с измельченным бромистым калием, а затем смесь спрессовывалась на специальном прессе с одновременной откачкой при давлении 10^{-2} Торг. В результате воздействия на смесь порошков с усилием около 6 кН получалась таблетка диаметром 3 мм и толщиной 1 мм, которая в небольшом металлическом держателе (пресс-форме) использовалась для исследований. Содержание алмазного порошка в таблетке составляло около 1%.

Такой способ подготовки образцов обладает определенными преимуществами по сравнению с обычной методикой записи спектров КР микропорошков. Нами, в частности, показано, что эффект неоднородного нагрева порошков алмаза субмикронных размеров в пятке лазерного луча [1], в результате таблетирования полностью устраняется. Матрица из КВг играет также роль иммерсионной среды, что в значительной степени уменьшает отражение и рассеяние на границах частиц. Кроме того, алмазные частицы в таблетке из бромистого калия располагаются более изолировано друг от друга, чем в исходном порошке, и поэтому в большей степени соответствуют состоянию квантовых точек.

Спектры КР регистрировались с помощью спектрометра ДФС-52 с двойным монохроматором. Спектральное разрешение, определяемое спектральной шириной щели прибора, составляло 5 см^{-1} . Для возбуждения КР использовались два типа лазеров: работающий на второй гармонике непрерывный YAG:Nd-лазер ЛТН-402А с длиной волны 532 нм и He-Ne ЛГН 222 с длиной волны 632.8 нм. Плотность мощности лазерного излучения на образце в обоих случаях не превышала 3 W/cm^2 . Сигнал регистрировался «на отражение» схемой счета фотонов и записывался в цифровом виде. Измерения проводились при комнатной температуре. Схема освещения и геометрия сбора рассеянного сигнала были реализованы так, чтобы анализируемые образцы измерялись при одинаковых условиях. Ввиду малой интенсивности полезного сигнала проводилось многократное сканирование спектров с последующим усреднением. Результирующие спектры КР получались вычитанием фона и сглаживанием шумов. Экспериментальные результаты хорошо воспроизводились и не изменялись со временем.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры КР образцов с алмазными частицами типов 1–3. Для наглядности спектры смещены один относительно другого по оси ординат. Здесь же показаны спектральное разрешение прибора и уровень шумов для наблюдаемых спектров. В спектрах присутствуют три максимума, расположенные при 1332, 1380 и 1580 cm^{-1} . Отметим, что интенсивность максимумов при 1380 и 1580 cm^{-1} относительно максимума при 1332 cm^{-1} для образцов разного происхождения разная. Линия 1332 cm^{-1} имеет асимметричный контур со стороны низких частот. Наиболее явно асимметрия контура проявляется для образцов № 1 и 2, где возможно разделение контуров близколежащих максимумов при 1332 и 1380 cm^{-1} . После разделения контуров для линии 1332 cm^{-1} образцов № 1 и 2 были определены значения полуширин линий: 94 cm^{-1} для образца № 1 и 88 cm^{-1} для образца № 2. Ширина линии 1580 cm^{-1} , определенная для образца № 3, составляет 29 cm^{-1} .

3. Обсуждение результатов

Проявление в спектрах КР исследованных образцов интенсивного пика при 1332 cm^{-1} свидетельствует о наличии кристаллической алмазной фазы в исследованных порошках в значительной концентрации. Однако по сравнению со спектром КР монокристалла алмаза полученные результаты имеют существенные отличия. Из рис. 1 видно, что вместо резкого максимума, соответствующего рассеянию света на оптических фононах с волновыми векторами $q \cong 0$ (в центре зоны Бриллюэна), наблюдается широкая асимметричная спектраль-

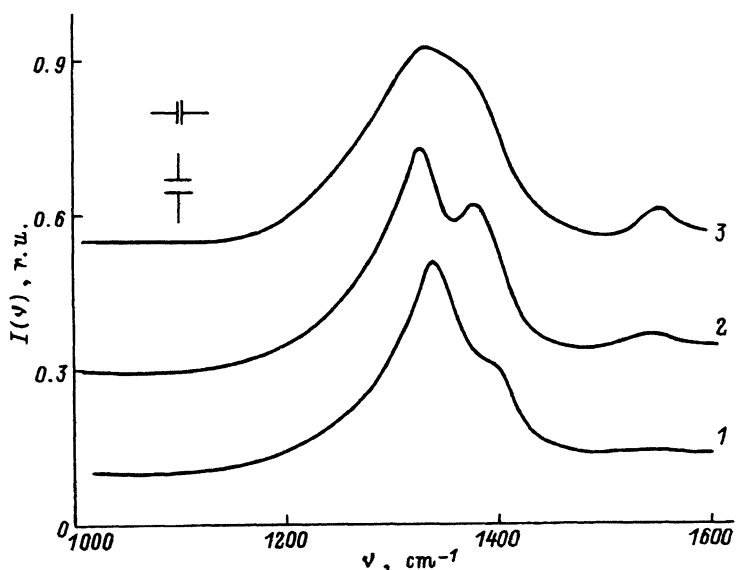


Рис. 1. Спектры КР ультрадисперсных алмазных порошков трех типов в матрице КВг.

1–3 соответствуют трем типам образцов.

ная линия. Исходя из известной дисперсионной зависимости оптических фононов в алмазе [4,5], можно предположить, что низкочастотная «затяжка» крыла спектральной линии при 1332 см^{-1} обусловлена рассеянием света на оптических фононах с $q \neq 0$. Проявление в спектрах такого рассеяния может быть объяснено влиянием размерного эффекта на фотон-фононное взаимодействие в ограниченном кристалле. Теоретико-групповой анализ показывает, что все ветви оптических колебаний, возникающие как результат расщепления трехкратно вырожденного колебания Γ_{25} в точках зоны Бриллюэна с $q \neq 0$, должны оставаться активными в спектре КР. Отсутствие их в спектрах крупных кристаллов определяется ограничением $\mathbf{q} + \Delta\mathbf{k} = 0$, обусловленным законом сохранения импульса для фотон-фононного взаимодействия; $\Delta\mathbf{k}$ — изменение волнового вектора фотона при акте неупругого рассеяния, \mathbf{q} — волновой вектор фонона.

В ограниченном кристалле фононы могут быть представлены в виде затухающей волны с некоторым эффективным коэффициентом затухания. Обратная величина этого коэффициента пропорциональна пространственной протяженности фононного возбуждения (корреляционной длине колебаний). Точность сохранения импульса фонона в ограниченном пространстве, согласно принципу неопределенности, приближенно можно считать равной $1/L$, где L — характерный размер, ограничивающий распространение фонона (корреляционная длина фонона). Таким образом, проявление в спектрах КР колебаний с частотами $\nu(\mathbf{q})$ для волновых векторов фононов $0 < q < 1/L$ не противоречит закону сохранения импульса.

Уменьшение корреляционной длины фонона из-за размерного ограничения приводит к сокращению времени жизни фонона в кристаллитах. Предположив, что время жизни фонона определяется в основном временем его движения от одного края кристаллита до другого, по известной ширине на полувысоте симметричной составляющей линии $\Delta\Gamma$ можно оценить размер кристаллита по формуле $d = vt$. Здесь v — скорость движения фонона (в оценках можно принять равной скорости звука $16 \cdot 10^5 \text{ см/с}$, t — время жизни фонона, равное $1/\Delta\Gamma$). Полученные таким образом оценки средних размеров алмазных частиц (60 \AA) согласуются с указанными выше данными структурных исследований.

Более последовательный способ оценки корреляционной длины фононных возбуждений был предложен в [7,8]. Согласно предложенной модели, интенсивность КР света на затухающих на длине L фононных возбуждениях с дисперсионной зависимостью $\nu(q)$ определяется следующим интегралом:

$$I(\nu) = \int \frac{|C(0, q)|^2 d^3q}{[\nu - \nu(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (1)$$

где

$$|C(0, q)|^2 \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{16\pi^2}\right)$$

является квадратом коэффициента Фурье для весовой функции

$$W(r, L) \exp\left(-\frac{8\pi^2 r^2}{L^2}\right),$$

то соответствует случаю, когда амплитуда фононов при приближении к границе спадает по гауссову закону и ее граничное значение равно $\exp(-4\pi^2)$. Выбор весовой функции в таком виде основан на исследовании, проведенном в [8].

Величина Γ_0 в (1) — полуширина линии КР крупного образца алмаза. Нами были рассчитаны спектры КР по формуле (1). В расчетах зона Бриллюэна аппроксимировалась сферой, а дисперсионная зависимость частоты фонона считалась изотропной и представлялась в виде [9]

$$\nu(q) = \sqrt{\frac{\nu_0^2}{2} \left\{ 1 + \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \left(\frac{aq}{2} \right)} \right\}},$$

$$\gamma^2 = 1 - \left[\frac{2\nu_1^2}{\nu_0^2} - 1 \right]^2,$$

где $\nu_0 = 1332 \text{ см}^{-1}$, а $\nu_1 = 1072 \text{ см}^{-1}$ — частота TO -моды в точке X на границе зоны Бриллюэна [5].

На рис. 2 приводятся для сравнения экспериментальный спектр КР образца № 2 и вычисленный теоретически для значения корреляционной длины $L = 40 \text{ \AA}$. Для этого значения L расчет наилучшим образом описывает экспериментальные данные. Расчетная кривая неудовлетворительно аппроксимирует экспериментальные данные только в области частот $1200\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$. Подобная ошибка возникала и у авторов работы [8] при аппроксимации интегралом (1) спектров КР от кремниевых слоев толщиной 40 \AA на сапфировых подложках. Расчетная кривая с ошибкой описывала экспериментальные данные в области $490\text{--}510 \text{ см}^{-1}$.

Расхождение расчетов с экспериментальными данными возрастает при увеличении параметра $1/L$, характеризующего «раскрытие» зоны Бриллюэна, т. е. увеличение области волновых векторов фононов q , участвующих в КР света. Так, например, если ошибка аппроксимации спектров КР от 40 \AA слоев кремния в [8] составила около 4%, то ошибка аппроксимации спектров КР от 17 \AA кристаллитов кремния в [10] составляет уже около 10%. Наибольшая ошибка получается для

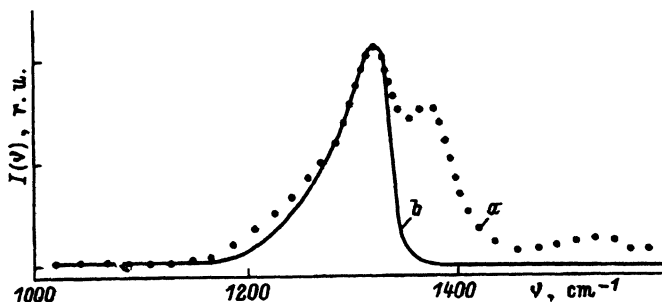


Рис. 2. Спектр КР образца № 2.

a — экспериментальная кривая, b — результаты расчета для корреляционной длины $L = 40 \text{ \AA}$.

пастот, соответствующих максимуму плотности состояний. Максимум плотности однофононных состояний алмаза, по данным [11], лежит как раз в области $1200-1250\text{ см}^{-1}$, что и объясняет расхождение между расчетным и экспериментальным спектрами образца № 2 (рис. 2). Расхождение, по-видимому, может быть устранено использованием в расчетах более точной модели дисперсионной зависимости фононов.

Максимумы в области 1380 и 1580 см^{-1} , наиболее интенсивно проявившиеся в спектре образца № 3, могут быть отнесены к колебаниям неалмазных фаз углерода. Колебание 1380 см^{-1} соответствует колебаниям углеродных групп на поверхности алмазной частицы за счет связей образованных при sp^2 -гибридизации электронных орбиталей, а максимум при 1580 см^{-1} относится к известному активному в КР колебанию симметрии E_{2g} графитовой фазы углерода [12]. Разная интенсивность этих двух линий по отношению к алмазной в зависимости от образца свидетельствует об определенном различии в составе исследованных порошков.

Таким образом, в данной работе впервые получены спектры КР в алмазных квантовых точках, т.е. в ультрамалых (40 \AA) частицах алмаза, внедренных в диэлектрическую матрицу (бромистый калий).

Обнаружено, что полученные спектры существенным образом отличаются от спектра КР монокристалла алмаза. Спектральная линия 1332 см^{-1} , характерная для монокристалла алмаза, уширилась от 2 до 94 см^{-1} и приобрела асимметричный вид. Наблюдаемые особенности в спектрах КР объяснены влиянием размерного эффекта на электрон-фононное взаимодействие.

Список литературы

- [1] Миков С.Н., Иго А.В., Горелик В.С. Кр. сообщ. по физике ФИРАН, 7-8, 15 (1994).
- [2] Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П. ДАН СССР **302**, 611 (1988).
- [3] Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Хвостов В.В., Валиуллова З.Х. Изв. РАН. Сер. физ. **58**, 1, 191 (1994).
- [4] Warren J.L., Yarnell J.L., Dolling G., Cowley R.A. Phys. Rev. **158**, 805 (1967).
- [5] Klein C.A., Hardnett T.M., Robinson C.J. Phys. Rev. **B45**, 22, 12854 (1992).
- [6] Физические величины. Справочник. М. (1991). 764 с.
- [7] Richter H., Wang Z.P., Ley L. Solid State Commun. **39**, 625 (1981).
- [8] Campbell I.H., Fauchet P.M. Solid State Commun. **58**, 739 (1986).
- [9] Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. М. (1978). 616 с.
- [10] Решина И.И., Гук Е.Г. ФТП **27**, 5, 728 (1993).
- [11] Tubino R., Piseri L., Zerbi G. J. Chem. Phys. **56**, 1022 (1972).
- [12] Huang P.V. Diamond and Related Materials **1**, 33 (1991).