

ГИГАНТСКОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НАНОСТРУКТУРАМИ ZnO

A. Г. Милёхин^{a,b}, Н. А. Ерюков^a, Л. Л. Свешникова^a, Т. А. Дуда^a, Э. И. Зенъкевич^c,
С. С. Косолобов^a, А. В. Латышев^{a,b}, К. Химчински^{d**}, Н. В. Суровцев^e, С. В. Адищев^e,
Же Чуан Фенг^{f**}, Чия Ченг Ву^{g**}, Донг Синг Вуу^{g**}, Д. Р. Т. Цан^{h**}*

^a Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

^b Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, Россия

^c Белорусский национальный технический университет
220072, Минск, Беларусь

^d Institut für Theoretische Physik, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, Germany

^e Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

^f Institute of Photonics and Optoelectronics, National Taiwan University, Taipei, Taiwan

^g Department of Materials Science and Engineering, National Chung Hsing University, Taichung 40227, Taiwan, ROC

^h Semiconductor Physics, Chemnitz University of Technology, 09107, Chemnitz, Germany

Поступила в редакцию 14 марта 2011 г.

Исследовано комбинационное рассеяние света (включая нерезонансное, резонансное и гигантское) оптическими и поверхностными фонами нанокристаллов и наностержней ZnO. В спектрах нерезонансного и резонансного комбинационного рассеяния света наноструктур наблюдаются типичные колебательные моды соответственно $E_2(\text{high})$ и $A_1(\text{LO})$, разрешенные правилами отбора. Нанесение нанокластеров серебра на поверхность наноструктур приводит к резкому увеличению интенсивности (в 10^3 раз) комбинационного рассеяния света поверхностными оптическими фонами или к возникновению новых поверхностных мод, что свидетельствует о наблюдении явления гигантского комбинационного рассеяния света. Показано, что частоты мод поверхностных оптических фонов исследованных наноструктур хорошо согласуются с теоретическими значениями, полученными из расчетов, проведенных в рамках модели эффективной диэлектрической функции.

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что явление гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света состоит в резком увеличении (до 10^6 раз) интенсивности рассеяния света молекулами, находящимися на или вблизи поверхности металлов или их кластеров. Благодаря

ГКР были достигнуты значительные успехи в исследовании оптических и колебательных свойств органических и биологических материалов [1]. ГКР успешно применяется для детектирования и исследования малых количеств органических веществ ($5 \cdot 10^{-7}$ моль) [2, 3], вплоть до одиночной молекулы [4, 5]. Значительный прогресс был достигнут и в понимании механизмов ГКР [6]. Недавно было продемонстрировано, что ГКР наблюдается и в неорганических материалах, в частности в полупровод-

*E-mail: milekhin@thermo.isp.nsc.ru

**C. Hincinski, Zhe Chuan Feng, Chia Cheng Wu,
Dong Sing Wuu, D. R. T. Zahn

никовых наностержнях GaN [7], квантовых точках CdS [8], углеродных нанотрубках [9] и др.

Интерес к соединению ZnO обусловлен тем, что для этого прямозонного полупроводника с относительно большой шириной запрещенной зоны (3.37 эВ) характерна интенсивная фотолюминесценция в ультрафиолетовом спектральном диапазоне и он является перспективным материалом для создания элементной базыnano- и оптоэлектроники, в частности источников и приемников ультрафиолетового излучения [10]. Уменьшение размеров полупроводниковых материалов, включая ZnO, до нанометрового масштаба приводит к значительной модификации их оптических и колебательных свойств. При этом возрастает роль поверхностных эффектов вследствие большого отношения числа атомов на поверхности и в объеме наноструктур.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света широко применялась для изучения колебательного спектра наноструктур на основе ZnO: нанопроволок [11–13] и квантовых точек [14–20] различных формы и размера. Было изучено нерезонансное и резонансное КР в наноструктурах ZnO [15, 16], определено влияние размера наноструктур на спектр их оптических фононов [17, 18], получена зависимость частот поверхностных оптических фононов от величины диэлектрической проницаемости матрицы [19, 20]. Сообщалось и о наблюдении усиления КР в нанокомпозитах ZnO/металл. Так, в резонансных условиях (при близости энергии возбуждения лазера к энергии межзонных переходов в наноструктурах ZnO, но в отсутствие резонанса с энергией локализованного плазмона в металлических кластерах) усиление КР модой A_1 (LO) наблюдалось в присутствии кластеров Ag как для кристаллических пленок ZnO [21], так и для игольчатых наноструктур ZnO [22] и для нанокомпозитов, состоящих из квантовых точек ZnO и кластеров Au [23, 24].

В настоящей работе сообщается о наблюдении ГКР света поверхностными оптическими фононами для двух типов наноструктур на основе ZnO: наностержней (НС), или наноколонок и свободностоящих нанокристаллов (НК), что позволило провести сравнительный анализ фононных спектров наноструктур для одного материала с разной морфологией поверхности. Важно отметить, что в настоящей работе в процессе ГКР энергия возбуждения совпадает с энергией локализованного плазмона в металлических кластерах, но отличается от энергии межзонных переходов в наноструктурах.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследованные структуры с НС ZnO были получены методом газофазной эпитаксии из металлоганических соединений на подложках из сапфира, ориентированного в направлении (0001). Подробное описание процесса формирования НС приведено в работах [25].

Нанокристаллы ZnO были сформированы с помощью технологии Ленгмюра–Блоджетт. Для этого на подложки Si(001), покрытые слоем платины толщиной 100 нм, наносились пленки бегената цинка толщиной 270 монослоев (МС). Образование НК ZnO происходило в результате термического окисления пленок бегената цинка на воздухе при 400 °C. Термическое окисление приводит к удалению органической матрицы и образованию свободностоящих НК ZnO.

Нанокластеры серебра на поверхности обоих типов структур были получены с помощью испарения в сверхвысоком вакууме.

Энергии межзонных электронных переходов в НК и локализованных поверхностных плазмонов в кластерах серебра определялись по положению соответственно края и максимума поглощения в видимой области спектра. Для этого использовался УФ-спектрометр Shimadzu UV-31000, позволяющий записывать спектры поглощения в спектральном диапазоне 200–800 нм с разрешением 1 нм.

Спектры КР и ГКР изученных структур были записаны в геометрии обратного рассеяния при длинах волн возбуждающего излучения He–Cd- и Ar⁺-лазеров 325, 488, 514.5 нм с помощью спектрометров LabRam и T64000 с тройным монохроматором при комнатной температуре.

ИК-спектры отражения/поглощения были измерены при комнатной температуре на ИК фурье-спектрометре Vertex 80v в спектральном диапазоне 50–700 см^{−1}. Измерения проводились с использованием *p*-поляризованного света. Угол падения луча на образец составлял 80°.

Структурные параметры образцов были определены с использованием сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структурные параметры

На рис. 1 представлены изображения структуры НС ZnO, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) под различными

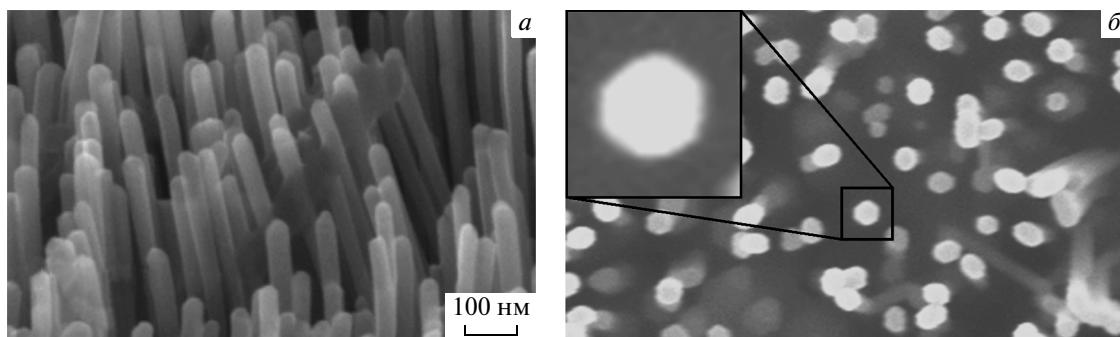


Рис. 1. Изображения структуры с НС ZnO, полученные с помощью СЭМ под углом 53° к поверхности (а) и нормально к поверхности (б). Вставка к рисунку демонстрирует гексагональную структуру НС

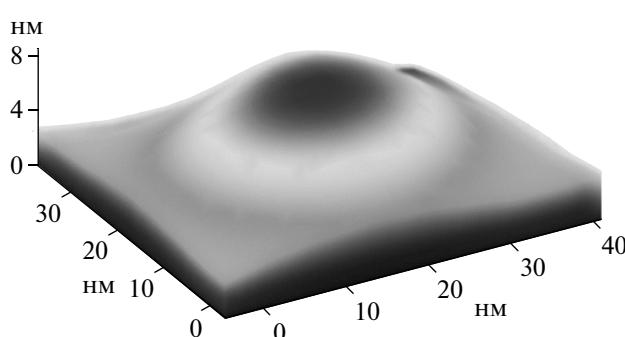


Рис. 2. Изображение НК ZnO, полученное с помощью ACM

углами относительно нормали к поверхности. Видно, что наноструктуры представляют собой плотноупакованные преимущественно вертикально ориентированные гексагональные стержни диаметром 40–60 нм и высотой 300–500 нм.

На рис. 2 представлено трехмерное изображение НК ZnO, полученное с помощью атомно-силового микроскопа (ACM). Видно, что НК имеют латеральный размер примерно 40 нм и аспектное отношение (высота к латеральному размеру) 1/6–1/10. Эффект острия ACM оставляет открытым вопрос, имеет ли НК форму усеченной сферы или эллипсида.

На поверхность структур с НС и НК ZnO были нанесены нанокластеры серебра, размер которых по данным СЭМ составлял величину 10–20 нм. По данным спектроскопии поглощения в видимой области спектра серебряные кластеры таких размеров имеют энергию локализованных плазмонов в диапазоне 2.25–2.48 эВ (500–550 нм). Соответственно энергия излучения Ar⁺-лазера находится в этом диапазоне (линия возбуждения при 514.5 нм).

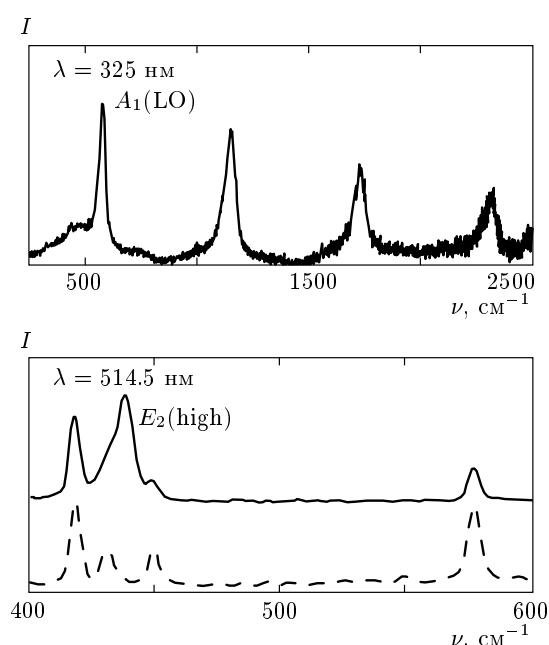


Рис. 3. Экспериментальные спектры КР для структуры с НС ZnO, измеренные при длинах волн излучения лазера 325 и 514.5 нм (сплошные линии). Для сравнения представлен спектр КР подложки из сапфира (штриховая линия)

3.2. Комбинационное рассеяние света наноструктурами ZnO

Согласно правилам отбора для КР, для пленок гексагонального соединения ZnO с осью c , направленной вдоль оси роста структуры, в геометрии рассеяния назад должны проявляться фононы симметрии $E_2(\text{high})$ и $A_1(\text{LO})$ соответственно при 438 и 577 cm^{-1} [26].

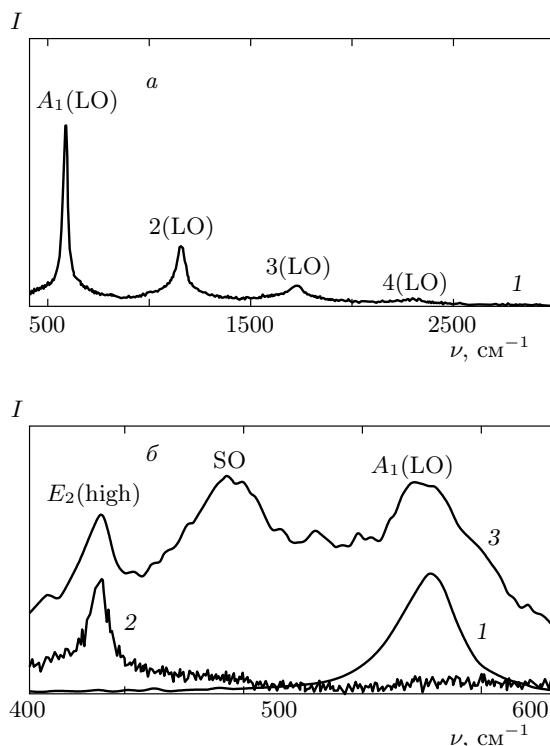


Рис. 4. Экспериментальные спектры КР для структур с НК ZnO, измеренные в резонансных (а) и нерезонансных (б) условиях и записанные при разной длине волны излучения лазера: 1 — 325 нм, 2 — 488 нм, 3 — 514.5 нм

На рис. 3 представлены спектры КР структур с НС ZnO, измеренные в резонансных (при 325 нм) и нерезонансных (при 514.5 нм) условиях, в сравнении со спектром КР подложки из сапфира. В резонансных условиях, т. е. при энергии возбуждающего излучения (3.82 эВ), близкой к энергии межзонных электронных переходов в НС, в спектре наблюдаются интенсивные пики, соответствующие оптическому фонону A_1 (LO) (574 cm^{-1}) в ZnO [13] и его обертонам. Наличие ряда периодически повторяющихся пиков обертонов фонона A_1 (LO) свидетельствует о высоком качестве кристаллической структуры получаемых НС. В спектре нерезонансного КР структур с НС наблюдается интенсивный пик вблизи 438 cm^{-1} , характерный для кристаллического ZnO с гексагональной упаковкой [10, 26] и соответствующий фонону E_2 (high). Пики при 420 и 580 cm^{-1} присутствуют в спектрах КР как НС ZnO, так и сапфира и, следовательно, обусловлены колебаниями в подложке из сапфира. Заметим, что последний пик по частоте близок к частоте фонона A_1 (LO) в ZnO и, возможно, маскирует сигнал от НС.

Похожие спектры КР, измеренные в резонансных условиях, наблюдаются и для структур с НК ZnO (рис. 4). В этом случае энергия возбуждающего излучения (3.82 эВ) близка к энергии межзонных электронных переходов в НК (3.33–3.80 эВ, в зависимости от размера НК [10]). В спектре наблюдается интенсивный пик, соответствующий оптическому фонону A_1 (LO), и ряд его обертонов, что также подтверждает высокое качество кристаллической структуры получаемых НК.

В спектрах КР образца с НК, записанных в нерезонансных условиях, наблюдаются моды E_2 (high) при 438 cm^{-1} (488 нм) и A_1 (LO) вблизи 576 cm^{-1} (514.5 нм), характерные для ZnO (см. рис. 4). Заметим, что частоты этих мод фактически совпадают с их объемными значениями [26], что свидетельствует о чрезвычайно малом влиянии эффекта размерного квантования на частоты оптических фононов в исследуемых структурах вследствие плоской дисперсии оптических фононов в ZnO. Аналогичный вывод сделан в работах [18, 27] при исследовании НК ZnO различного размера. Было показано, что при уменьшении размера НК ZnO с 12 до 4 нм частота моды E_2 (high) при 438 cm^{-1} уменьшается всего на 5 cm^{-1} , а частота моды E_1 (LO) — на 4 cm^{-1} при уменьшении размера с 8 до 4 нм. Эффект размерного квантования в НС должен быть еще меньше, чем в НК вследствие существенно большего диаметра НС. Поэтому влиянием эффекта размерного квантования на частоты оптических фононов вnanoструктурах ZnO далее пренебрегалось.

Дополнительно в спектрах КР образца с НК, записанных при 514.5 нм, проявляется широкая особенность (около 50 cm^{-1}) вблизи 495 cm^{-1} , которая располагается между значениями частот LO- и TO-фононов симметрии как A_1 , так и E_1 . Подобная мода наблюдалась в работах [28–31] и была приписана к поверхностному оптическому (SO) фонону. В работе [18] SO-фононы в спектрах КР, измеренных на длине волны возбуждения 325 нм, проявлялись в диапазоне 457 – 468 cm^{-1} при изучении субмикронных кристаллов ZnO и тонких монокристаллических пленок ZnO с субмикронными поверхностными структурами. Согласно работе [18], посвященной изучению влияния органических лигандов на колебательные свойства НК ZnO, в спектрах КР (при лазерном возбуждении на длине волны 647.1 нм) возбуждались SO-моды вблизи 490 cm^{-1} . Авторами работы [29] в спектре КР от НС ZnO была обнаружена SO-мода вблизи 475 cm^{-1} . В наночастицах ZnO, полученных методом механического измельчения [30], возбуждается мода вблизи 510 cm^{-1} .

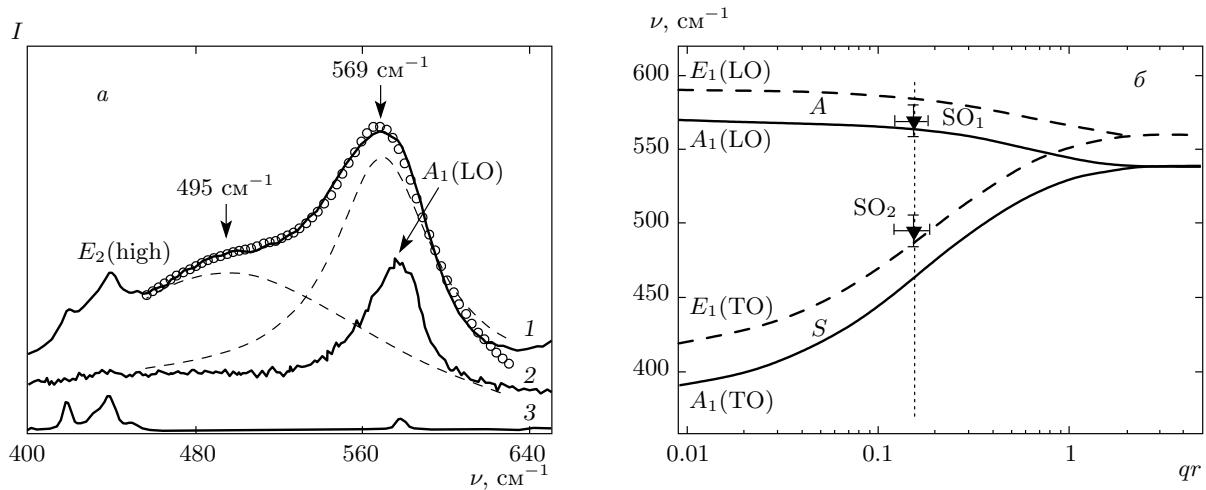


Рис. 5. а) Экспериментальные спектры ГКР (кривая 1) и КР (кривая 3) для структуры с НС ZnO, измеренные при длине волн излучения лазера 514.5 нм. Результаты подгонки спектра ГКР двумя контурами Лоренца (штриховые линии) представлены светлыми кружками. Для сравнения дан спектр резонансного КР для структуры ZnO без кластеров серебра (кривая 2), измеренный при 325 нм. б) Дисперсия SO-фононов, рассчитанная согласно работе [35] для НС с прямоугольным сечением. Симметричные и асимметричные ветви дисперсии обозначены как S и A . Экспериментальные значения частот SO-фононов показаны треугольниками

3.3. Гигантское комбинационное рассеяние светаnanoструктурами ZnO и модели для описания поверхностных мод в наностержнях и нанокристаллах

На рис. 5а и б представлены спектры КР для структур с НС и НК, на поверхность которых были нанесены нанокластеры серебра, в сравнении со спектрами исходных структур. В спектре КР НС ZnO с нанокластерами серебра (рис. 5а) проявляются новые интенсивные моды вблизи 495 см⁻¹ и 569 см⁻¹, которые ранее отсутствовали в спектрах исходных НС. Здесь и далее частоты мод были получены из наилучшей подгонки экспериментальных спектров лоренцевскими контурами.

Такие широкие линии могут объясняться статистическим разбросом размера и формы НС и НК либо дефектами в них, что приводит к уширению и низкочастотному сдвигу линий фундаментальных оптических мод [32, 33]. Величина этого сдвига зависит от дисперсии оптических фононов. В случае ZnO дисперсия оптических фононов плоская, поэтому эффекты беспорядка, как и эффект локализации оптических фононов, рассмотренный выше, оказываются малы (не более 10 см⁻¹) и не описывают наблюдавшихся мод. Ряд обертонаов оптических фононов на частотах, кратных частотам фундаментальных оптических мод, наблюдавшийся в спектрах резонансного КР, свидетельствуют о высоком кристаллическом

качестве nanoструктур и о малости эффекта беспорядка. Более того, эти моды наблюдаются особенно отчетливо в спектрах КР в присутствии нанокластеров серебра, что указывает на поверхностный характер наблюдавшихся мод. Поэтому эти моды (вблизи 495 см⁻¹ и 569 см⁻¹) были приписаны SO-фононам, образованным от фононов симметрии A_1 , либо E_1 . Возникновение этих интенсивных мод в спектрах КР в присутствии нанокластеров серебра свидетельствует об эффекте ГКР в структурах с НС.

Для описания SO-мод в НС использовалась модель диэлектрической функции в предположении, что НС имеют форму цилиндра [34]. При этом материал НС предполагается изотропным и описывается диэлектрической функцией вида

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2}, \quad (1)$$

где ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость; ω_{LO} и ω_{TO} — частоты соответственно продольных и поперечных оптических фононов. Частоты SO-фононов определяются соотношением

$$\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_m} = \frac{I_m(qr)K'_m(qr)}{I_m(qr)K_m(qr)}, \quad (2)$$

где $I_m(qr)$ и $K_m(qr)$ — функции Бесселя ($m = 0, 1, 2, \dots$), ε_m — диэлектрическая проницаемость окружающей среды, r — радиус цилиндра, $q = 2\pi/\lambda$ —

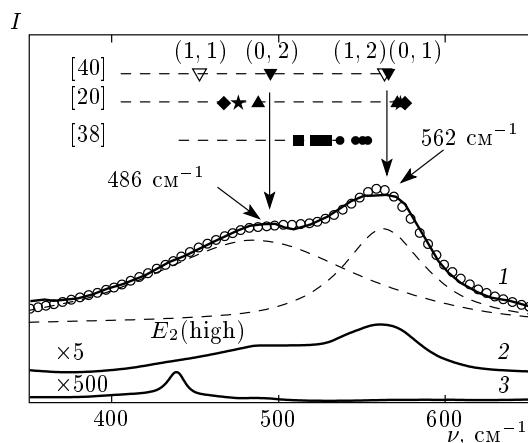


Рис. 6. Экспериментальные спектры ГКР для структуры с НК ZnO, измеренные при 514.5 нм (кривая 1) и 488 нм (2). Спектр КР для этой же структуры ZnO без кластеров серебра показан для сравнения (кривая 3). Результаты подгонки спектра ГКР (кривая 1) двумя контурами Лоренца (штриховые линии) представлены светлыми кружками. Расчитанные в рамках модели [38] значения частот SO-фононов для $l = 1, 2, 3, 4$ (частота моды растет с номером l) для фононов симметрий A_1 и E_1 отмечены соответственно темными квадратами и кружками. Значения частот SO-фононов, рассчитанные по модели [20] для аспектных отношений $1/6, 1/8, 1/10$ показаны соответственно темными треугольниками, звездами и ромбами. Значения частот SO-фононов, рассчитанные по модели [40] для аспектного отношения $1/10$ показаны соответственно темными ($m = 0, l = 1, 2$) и светлыми ($m = 1, l = 1, 2$) треугольниками

волновое число, λ — длина волны излучения лазера, используемого в эксперименте. Согласно этой модели, частота SO-моды при $m = 0$ принимает единственное (и максимальное среди всех мод с разными m) значение, которое составляет 450 см^{-1} , что существенно меньше частот двух мод, наблюдавшихся в эксперименте. Поэтому модель цилиндрических НС [34] не описывает эксперимент. Расчеты гексагональных стержней в литературе авторам неизвестны.

Частоты поверхностных мод можно оценить в рамках простой модели для НС прямоугольного сечения, дающей простое аналитическое решение для поверхностных мод. Рассмотрение SO-мод в НС прямоугольного сечения [35, 36] приводит к качественно новому результату — расщеплению SO-моды на симметричную (низкочастотную) и асимметричную (высокочастотную) моды вследствие понижения симметрии НС относительно цилиндрических

стержней. Подобный эффект следует ожидать и в случае гексагональных НС, поскольку их симметрия ниже, чем симметрия цилиндрических НС. Ка-чественно этот результат совпадает с результатами расчетов, проведенных для стержней AlN/GaN со структурой вюрцита [37].

В рамках этой модели были рассчитаны частоты SO-мод для НС ZnO для двух наборов параметров (фононы симметрии E_1 и A_1). Предполагалось, что сторона прямоугольника, представляющая собой сечение НС, соответствует среднему размеру НС, определенному из данных СЭМ. Результаты расчета частот SO-мод в зависимости от размера НС приведены на рис. 5б. Видно, что частоты экспериментально наблюдаемых мод хорошо соответствуют рассчитанным значениям симметричной и асимметричной SO-мод.

Еще более наглядно эффект ГКР SO-модами проявляется для структур с НК ZnO (рис. 6, кривая 1). В спектре ГКР этой структуры возникают пики при 486 и 562 см^{-1} , интенсивности которых по крайней мере на три порядка превышают интенсивность моды $E_2(\text{high})$, наблюданной в спектре КР той же структуры, но в отсутствие кластеров серебра (рис. 6, кривая 3). Отметим, что наблюдаемые линии обусловлены именно неупругим рассеянием света, а не люминесценцией, поскольку они проявляются при разных длинах волн излучения возбуждающего лазера (при 514.5 и 488 нм, как показано на рис. 6, соответственно кривые 1 и 2).

Дополнительная информация о фононных модах в структурах с НК ZnO была получена при помощи ИК-спектроскопии. В ИК-спектре, представленном на рис. 7, наблюдается широкий пик с асимметричным плечом, разложение которого с помощью контуров Гаусса позволяет определить следующие моды: $445, 495$ и 550 см^{-1} . Частоты этих мод находятся между значениями частот TO- и LO-фононов в ZnO, потому эти моды были интерпретированы как SO-моды, локализованные в НК ZnO. Заметим, что моды при 445 и 550 см^{-1} отсутствуют в спектрах КР и ГКР. Возможной причиной этого являются различные правила отбора разрешенных частот фононов при КР и ИК-поглощении. Поскольку НС ZnO выращивались на сапфировых подложках, то SO-моды ZnO в ИК-спектрах отражения этихnanoструктур маскируются интенсивным отражением от сапфира. Поэтому ИК-спектры НС ZnO не анализировались в данной работе. Заметим, что нанесение серебра на поверхность НК не оказывает заметного влияния на ИК-спектры и приводит к незначительному уменьшению сигнала.

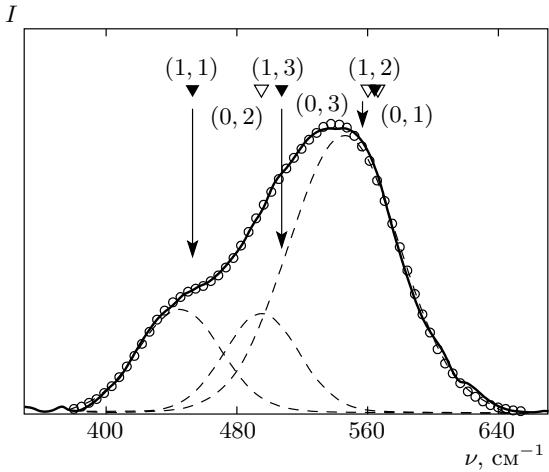


Рис. 7. Экспериментальный спектр ИК-поглощения структуры с НК ZnO. Результаты подгонки ИК-спектра тремя контурами Гаусса (штриховые линии) представлены светлыми кружками. Частоты мод с $m = 0$ и $l = 1$, определенные по модели работы [40], показаны соответственно светлыми и темными треугольниками

Для описания поверхностных мод в НК, так же как и в случае НС, существует ряд моделей. Наиболее простая — модель сферических НК, в основе которой лежит представление о НК как о изотропной диэлектрической континуальной среде [38]. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ материала НК описывается выражением (1). Частоты LO- и TO-фононов связаны соотношением Лиддена–Сакса–Теллера:

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}, \quad (3)$$

где ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость.

С учетом электростатических граничных условий определяется условие существования поверхностных фононов в сферических квантовых точках:

$$\varepsilon(\omega) = -\frac{l+1}{l} \varepsilon_m, \quad l = 1, 2, 3, \dots, \quad (4)$$

где l — квантовое число.

Приравнивая выражения (1) и (4) и учитывая (3), запишем частоты SO-фононов в виде

$$\omega_{SO} = \omega_{TO} \sqrt{\frac{l\varepsilon_0 + (l+1)\varepsilon_m}{l\varepsilon_\infty + (l+1)\varepsilon_m}}. \quad (5)$$

Это выражение было использовано для расчета частот SO-фононов в сферических НК ZnO, происходящих от оптических фононов симметрий A_1 и E_1 , с параметрами, взятыми из работы [39]. Результаты расчетов для первых четырех мод SO-фононов, полученные для двух наборов параметров, представлены на рис. 6. С увеличением номера моды частота SO-фононов, образованных от фононов симметрии как A_1 , так и E_1 , увеличивается. Как видно из рисунка, рассчитанные значения частот SO-фононов отличаются от экспериментальных. Возможной причиной этого несоответствия может являться как отличие формы реальных НК от сферической, так и то, что диэлектрическая функция материала НК считалась изотропной. Поэтому использовались модели, предложенные в работах [20] и [40], которые применимы к анизотропным НК, имеющим форму диска и эллипсоида.

В модели работы [20] учет анизотропии для плоского диска дает два решения уравнения, связывающего частоту SO-фононов и значение аспектного отношения (высоты диска к диаметру). Частоты SO-фононов были рассчитаны в рамках этой модели для аспектных отношений $1/6, 1/8, 1/10$, что близко к соответствующему значению для исследуемых НК ZnO, полученному из данных АСМ. Частоты рассчитанных мод для трех значений аспектного отношения приведены выше на рис. 6. Видно, что частоты SO-мод при аспектном отношении $1/6$ наилучшим образом согласуются с данными КР. Вместе с тем настоящая модель не учитывает эффекта квантования оптических и поверхностных фононов и, как следствие, не описывает SO-моды, дополнительно наблюдаемые в ИК-спектре.

Известно [40–43], что спектр поверхностных фононов в эллипсоидальных НК представляет собой целый набор мод, описываемых двумя квантовыми числами, $m = 0, 1, 2, \dots$ и $l = 1, 2, 3, \dots$. Модель, предложенная в работе [40], позволяет определить значения частот этих мод в анизотропных НК ZnO. Компоненты тензора диэлектрической проницаемости для этого случая записываются в виде

$$\varepsilon_\perp(\omega) = \varepsilon_\perp(\infty) \frac{\omega^2 - \omega_{\perp,LO}^2}{\omega^2 - \omega_{\perp,TO}^2}, \quad (6)$$

$$\varepsilon_z(\omega) = \varepsilon_z(\infty) \frac{\omega^2 - \omega_{z,LO}^2}{\omega^2 - \omega_{z,TO}^2}, \quad (7)$$

где z — направление вдоль меньшей полуоси сплюснутого эллипсоида, а $\omega_{\perp,LO(TO)}$ и $\omega_{z,LO(TO)}$ — частоты LO(TO)-фононов соответственно симметрий E_1 и A_1 .

С использованием уравнений Максвелла и граничных условий получается выражение, в неявной форме связывающее частоту поверхностных фононов и отношение главных полуосей эллипсоида при определенных квантовых числах l и m (коэффициенты присоединенных функций Лежандра). Следуя работе [40], мы определили значения частот SO-фононов с квантовыми числами $m = 0, 1$ и $l = 1, 2$ в эллипсоидальных НК ZnO с разными аспектными отношениями ($1/6$ – $1/10$). Наилучшее согласие рассчитанных и экспериментальных данных наблюдается для аспектного отношения $1/10$. Частоты SO-мод, полученные таким образом, представлены на рис. 6, 7 и обозначены как (m, l) .

В экспериментах по КР и ИК-поглощению в нанокластерах могут наблюдаться поверхностные моды, имеющие различную симметрию (соответственно, разные значения l и m). Так, согласно работе [43] в спектрах КР эллипсоидальных НК должны наблюдаться SO-моды с $l = 0$ и четными m . Однако в нашем случае форма НК ZnO отличается от эллипсоидальной и правила отбора для КР ослабевают. Поэтому в ИК-спектрах и спектрах КР будут проявляться в первую очередь моды с малыми квантовыми числами ($m = 0, 1$ и $l = 1, 2$). Из рис. 6 видно, что моды $(0,1)$ и $(1,2)$ могут быть ответственны за наблюдение пика при 562 см^{-1} , в то время как пик при 486 см^{-1} соответствует моде $(0,2)$. В то же время мода $(1,1)$ не проявляется в спектре КР.

Моды, обладающие дипольным моментом, должны в первую очередь наблюдаться в ИК-спектрах. К ним относятся моды с нечетными квантовыми числами. Как видно из рис. 7, пику при 550 см^{-1} может быть приписано сразу три моды, $(0,1)$, $(1,2)$ и $(0,3)$. «Плечо» при 495 см^{-1} , наиболее вероятно, может быть объяснено поглощением света модой $(1,3)$, поскольку мода $(0,2)$, хотя и имеет практически ту же частоту, является полносимметричной и потому не должна проявляться в ИК-спектрах. Особенность в ИК-спектре при 445 см^{-1} , по всей видимости, соответствует моде $(1,1)$.

Таким образом, модель эллипсоидальных НК [40] непротиворечиво описывает как ИК-спектры, так и спектры КР НК ZnO.

4. ВЫВОДЫ

Изучены резонансное и нерезонансное КР света оптическими фононами, гигантское КР поверхностными фононами НС и НК ZnO, а также ИК-поглощение поверхностными фононами в НК ZnO. Установлено,

что нанесение кластеров серебра на поверхностьnanoструктур приводит либо к увеличению наблюдаемых в спектрах КР линий поверхностных фононов (в 10^3 раз), либо к возникновению мод поверхностных фононов. Показано, что модель эффективной диэлектрической функции может быть успешно применена для описания спектра поверхностных фононов в НС и НК ZnO. Расчет частот поверхностных мод, проведенный в предположении НС прямоугольного сечения, хорошо описывает частоты экспериментальных мод, наблюдаемых в ГКР-спектрах НС ZnO. Частоты поверхностных мод, наблюдаемых в спектрах ГКР и в ИК-спектрах НК ZnO, адекватно описываются в рамках модели анизотропных НК ZnO эллипсоидальной формы, рассмотренной в работе [40].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 09-02-00458_а, 11-02-90427-Укр_ф_а), Сибирского отделения Российской академии наук (НАНБ-СО РАН-2010 № 9), Немецкого исследовательского общества (Deutsche Forschungsgemeinschaft Grant No. Za146/22-1, Grant No. GRK 1215 – «Materials and Concepts for Advanced Interconnects»). Авторы благодарны Д. В. Щеглову за изображения, полученные с помощью АСМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Набиев, Р. Г. Ефремов, Г. Д. Чуманов, УФН **154**, 3 (1988).
2. J. Kneipp, B. Wittig, H. Bohr et al., Theor. Chem. Acc. **125**, 319 (2010).
3. M. Moskovits, Rev. Mod. Phys. **57**, 783 (1985).
4. W.-H. Park and Z. H. Kim, Nano Lett. **10**, 4040 (2010).
5. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 1667 (1997).
6. M. Moskovits, in *Topics in Applied Physics*, Vol. 103, Springer (2006), p. 1.
7. A. G. Milekhin, R. J. Meijers, T. Richter et al., J. Phys.: Condens. Matter **18**, 5825 (2006).
8. А. Г. Милёхин, Л. Л. Свешникова, Т. А. Дуда и др., Письма в ЖЭТФ **88**, 918 (2008).
9. S. Lefrant, J. P. Buisson, J. Schreiber et al., in *NATO Science Series II, Mathematics, Physics, and Chemistry*, Vol. 165, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (2004), p. 127.

10. C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffman, and J. M. M. Geurts, ZnO: *From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer (2010).
11. B. Cheng, Y. Xiao, G. Wu et al., *Appl. Phys. Lett.* **84**, 416 (2004).
12. X. Wang, Q. Li, Z. Liu et al., *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4941 (2004).
13. H. J. Fan, B. Fuhrmann, R. Scholz et al., *Nanotechnology* **17**, S231 (2006).
14. V. A. Fonoferov and A. A. Balandin, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5971 (2004).
15. K. A. Alim, V. A. Fonoferov, and A. A. Balandin, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 053103 (2005).
16. B. Kumar, H. Gong, S. Y. Chow et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 071922 (2006).
17. H.-M. Cheng, K.-F. Lin, H.-C. Hsu et al., *Appl. Phys. Lett.* **88**, 261909 (2006).
18. M. Rajalakshmi, A. K. Arora, B. S. Bendre et al., *J. Appl. Phys.* **87**, 2445 (2000).
19. P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard et al., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 053108 (2007).
20. P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard et al., *Phys. Rev. B* **77**, 153306 (2008).
21. C. Y. Liu, M. M. Dvoynenko, M. Y. Lai et al., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 033109 (2010).
22. S. K. Panda and C. Jacob, *Appl. Phys. A* **96**, 805 (2009).
23. X. Wang, X. Kong, Y. Yu et al., *J. Phys. Chem. C* **111**, 3836 (2007).
24. G. Shan, L. Xu, G. Wang et al., *J. Phys. Chem. C* **111**, 3290 (2007).
25. C. C. Wu, D. S. Wuu, P. R. Lin et al., *J. Nanosci. and Nanotechnol.* **10**, 1 (2010); *Crystal Growth and Design* **9**, 4555 (2009).
26. H. Harima, J. Frandon, F. Demangeot et al., in *III-Nitride Semiconductors, Optical Properties I*, ed. by M. O. Manasreh, Taylor, New York (2002), p. 283.
27. K.-F. Lin, H.-M. Cheng, H.-C. Hsu, and W.-F. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 263117 (2006).
28. H. F. Liu, S. Tripathy, G. X. Hu et al., *J. Appl. Phys.* **105**, 053507 (2009).
29. V. Gupta, P. Bhattacharya, Yu. I. Yuzuk et al., *J. Crystal Growth* **287**, 39 (2006).
30. M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, K. Vojisavljević et al., *J. of Raman Spectroscopy* **41**, 914 (2010).
31. R. Ruppin and R. Englman, *Rep. Progr. Phys.* **33**, 149 (1970).
32. Л. А. Фальковский, УФН **174**, 259 (2004).
33. L. A. Falkovsky, ЖЭТФ **129**, 177 (2006).
34. B. E. Sernelius, *Surface Modes in Physics*, Wiley-VCH, Berlin (2001).
35. M. A. Stroscio, K. W. Kim, M. A. Littlejohn et al., *Phys. Rev. B* **42**, 1488 (1990).
36. Q. Xiong, J. Wang, O. Reese et al., *Nanoletters* **4**, 1991 (2004).
37. L. Zhang, J.-J. Shi, and T. L. Tansley, *Phys. Rev. B* **71**, 245324 (2005).
38. E. Menendez, C. Trallero-Giner, and M. Cardona, *Phys. Stat. Sol. (b)* **199**, 81 (1997).
39. E. F. Venger, A. V. Melnichuk, L. Y. Melnichuk et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **188**, 823 (1995).
40. V. A. Fonoferov and A. A. Balandin, *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 1085 (2005).
41. P. A. Knipp and T. L. Reinecke, *Phys. Rev. B* **46**, 10310 (1992).
42. М. Ю. Ладанов, А. Г. Милёхин, А. И. Торопов и др., ЖЭТФ **101**, 554 (2005).
43. F. Comas, C. Trallero-Giner, N. Studart et al., *Phys. Rev. B* **65**, 073303 (2002).