

РЕЗОНАНСНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СТЕКЛЕ, АКТИВИРОВАННОМ МИКРОКРИСТАЛЛАМИ CdS

Ю. Н. Поливанов, В. А. Целиков

Измерены зависимости интенсивностей линий КР света на продольных оптических (LO) и 2LO фонах в микрокристаллах CdS от длины волны возбуждающего излучения вблизи края поглощения. Обнаружено, в частности, что в микрокристаллах, в отличие от монокристаллов, линия LO и в резонансных условиях остается более интенсивной, чем 2LO.

В последнее время большое внимание уделяется изучению оптических и нелинейно-оптических свойств композитных материалов, включающих, в частности, полупроводниковые микрокристаллы в диэлектрической матрице. Такие системы представляют собой новый класс объектов, в которых проявляются как классические /1/, так и квантовые /2/ размерные эффекты. Технология позволяет получать системы, в которых размеры полупроводниковых микрокристаллов можно направленно варьировать в широких пределах от нескольких десятков до тысяч ангстрем /2, 3/. Имеется ряд работ, посвященных изучению влияния размеров микрокристаллов на спектры комбинационного рассеяния (КР) света (см. обзор /1/ и приведенные в нем ссылки). Размерные эффекты влияют также на интенсивность линий КР, в частности, из-за размерного квантования энергетического спектра электронов. Спектры возбуждения резонансного КР, т.е. зависимости интенсивности линии продольного оптического (LO) фона от длины волны возбуждающего излучения, получены для микрокристаллов $\text{CdS}_{x-1}\text{Se}_x$ /4, 5/.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию спектров возбуждения резонансного КР на LO фонах и их обертонах (линиях второго порядка) в микрокристаллах CdS с размерами порядка 50 Å, выращенных в объеме силикатного стекла. Спектры рассеяния регистрировались на спектрометре КР LRDH-800 (фирма Coderg, Франция) при спектральной ширине щели $5,3 \text{ см}^{-1}$ в 90-градусной геометрии на отражение при угле падения на образец возбуждающего излучения $50\text{--}60^\circ$. Возбуждающее и рассеянное излучение было поляризовано перпендикулярно к плоскости падения. Для получения спектров возбуждения использовались различные линии генерации аргонового лазера ($\lambda_L = 5145, 5017, 4965, 4880, 4765, 4579 \text{ Å}$) с нормировкой линий КР микрокристаллов на линию КР стекла матрицы 1100 см^{-1} (внутренний репер).

На рис. 1 в качестве примера приведены спектры КР от трех длин волн возбуждающего

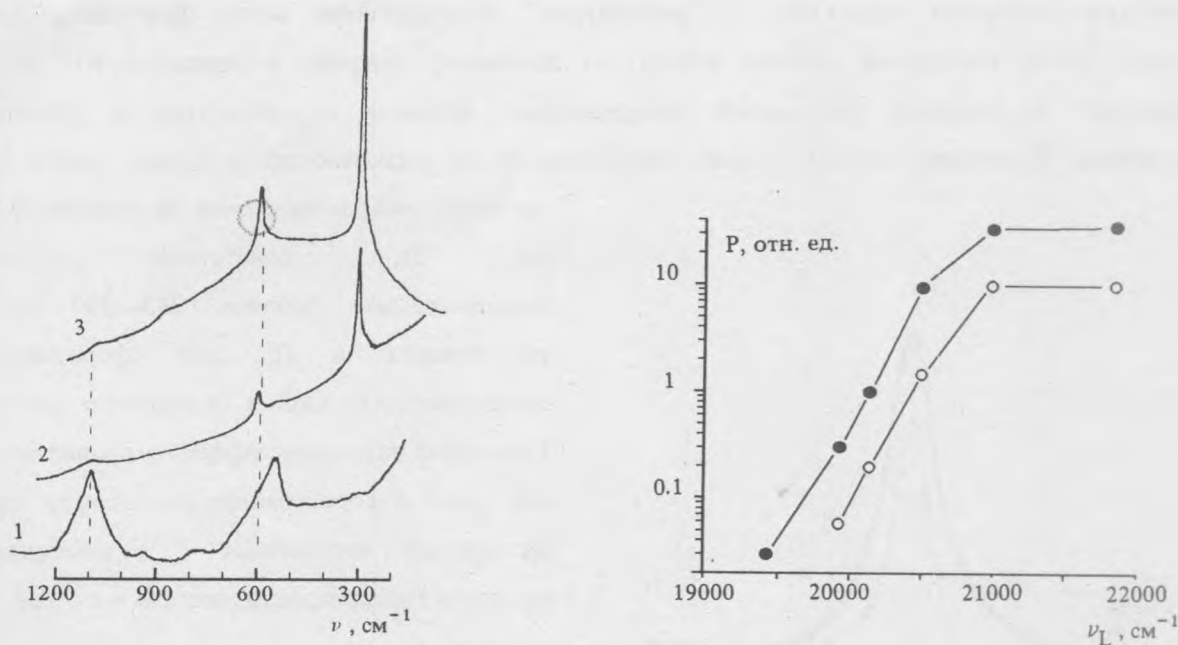


Рис. 1. Спектры КР, полученные при возбуждении излучением с длинами волн 514,5 (1), 488 (2) и 476,5 нм (3). ν — рамановский сдвиг.

Рис. 2. Зависимости интенсивностей линий КР на LO (●) и 2LO (○) фонах, нормированных на интенсивность полосы 1100 см^{-1} силикатной матрицы, от частоты возбуждающего излучения $\nu_L = 1/\lambda_L$.

излучения. В спектре 1, полученном при $\lambda_L = 514,5$ нм, видны две сильные полосы с частотами, равными примерно 550 и 1100 см^{-1} , которые отвечают КР света в стекле. По мере уменьшения длины волны возбуждающего излучения происходит значительное "возгорание" линий микрокристаллов CdS, отвечающих LO фононам ($\nu_{LO} = 305 \pm 1 \text{ см}^{-1}$) и их обертонам ($2\nu_{LO}$ и $3\nu_{LO}$). Если в спектре 1 линии микрокристаллов практически не видны, то в спектре 2 ($\lambda_L = 488$ нм) интенсивность линий ν_{LO} и $2\nu_{LO}$ заметно превышает интенсивность полосы 1100 см^{-1} . В спектре 3 видна и линия $3\nu_{LO}$, сравнимая по интенсивности с полосой 1100 см^{-1} . Измеренные отношения пиковых интенсивностей линий ν_{LO} и $2\nu_{LO}$ к пиковой интенсивности полосы 1100 см^{-1} приведены на рис. 2. Точность измерений составляет 20% в средней части кривых и падает примерно до 50% в области наибольших и наименьших значений. Заметим, что наблюдаемое нами изменение интенсивности рассеяния света на LO фононах в резонансных условиях составляет около трех порядков.

На рис. 3 для сравнения приведены контуры линии LO фононов монокристалла (1) и микрокристаллов (2), полученные при $\lambda_L = 488$ нм. Наклон "нулевого уровня" (штриховая линия)

в спектре 2 связан с тем, что линия находится на "склоне" полосы люминесценции микрокристаллов. Асимметрия линии в спектрах КР микрокристаллов обусловлена проявлением классических размерных эффектов: 1) "раскрытием" дисперсионной ветви фононов в зоне Бриллюэна из-за нарушения правил отбора по волновому вектору в процессе КР и 2) "возгоранием" в спектрах КР линий поверхностных фононов в структурах с развитой поверхностью. Положение слабой полосы, возникающей на низкочастотном крыле линии LO

фононов микрокристаллов (в спектре 2 на рис. 3), соответствует частоте поверхностных фононов $283-290 \text{ см}^{-1}$, рассчитанной в /6/ для сферического микрокристалла CdS в силикатном стекле. Квантовые размерные эффекты проявляются как сдвиг в коротковолновую область края межзонного поглощения с уменьшением размеров r микрокристаллов: $\Delta E \sim r^{-2}$ /2/.

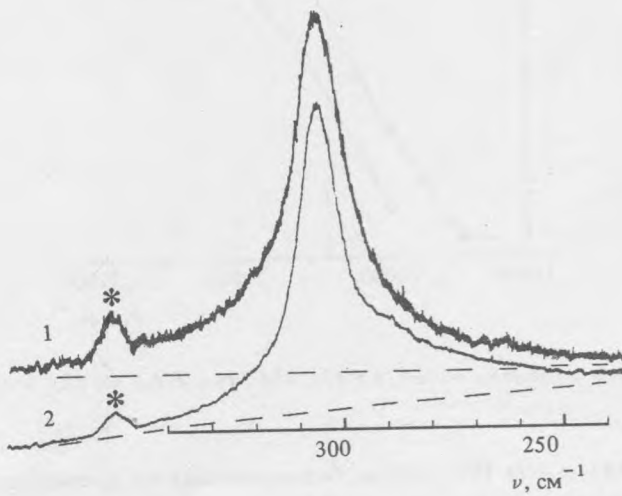


Рис. 3. Контуры линии КР на LO фононах монокристаллов (1) и микрокристаллов (2) CdS, полученные при возбуждении излучением с длиной волны 488 нм. Звездочкой отмечена линия плазмы разрядной трубки лазера.

Наблюдаемый сдвиг, полученный из спектра возбуждения резонансного КР, согласуется с оценками, проведенными на основании теории, изложенной в работе /2/.

Во всех полученных спектрах резонансного КР в микрокристаллах интенсивность линии ν_{LO} была больше интенсивности линии $2\nu_{LO}$ (рис. 2), тогда как в монокристаллах в резонансных условиях линия $2\nu_{LO}$ становится более интенсивной, чем линия ν_{LO} /7/. Возможными причинами такого различия, на наш взгляд, могут быть, в частности: 1) дополнительное возрастание интенсивности однофононного рассеяния в резонансных условиях (сечение которого пропорционально k^2 /7/, где k — волновой вектор участвующих в рассеянии фононов) из-за "раскрытия" дисперсионной ветви LO фононов в спектре КР первого порядка в микрокристаллах и 2) возрастание роли процессов поверхностной рекомбинации электронно-дырочных пар. Однако однозначная интерпретация обнаруженной особенности требует дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобович Я. С. ЖПС, **49**, 359 (1988).
2. Екимов А. И., Онущенко А. А. Письма ЖЭТФ, **34**, 363 (1981); Екимов А. И., Efros Al. L. In: Laser optics of condensed matter. Eds. Birman I. L., Cummins H. Z., Карлјанскиі А. А., Plenum Press, N. Y., 1988, p. 199. .
3. Голубков В. В. и др. Физ. и хим. стекла, **7**, 397 (1981).
4. Баранов А. В., Бобович Я. С., Петров В. И. Оптика и спектр., **65**, 1066 (1988).
5. Alivisatos A. P. et al. J. Chem. Phys., **90**, 3463 (1989).
6. Рап J., Ху X. J. Luminesc., **45**, 45 (1990).
7. Клочихин А. А., Пермогоров С. А., Резницкий А. Н. ЖЭТФ, **71**, 2230 (1976).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 12 февраля 1991 г.