Письма в ЖЭТФ, том 72, вып.2, стр.71 - 75 © 2000г. 25 июля

СПЕЦИФИКА РАЗМЕРНОГО КВАНТОВАНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В НАНОКРИСТАЛЛАХ CuCl

С.В.Гупалов[1], *И.А.Меркулов*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 21 июня 2000 г.

Показано, что смешанный характер сфероидальных колебательных мод полупроводниковых квантовых точек сферической формы может приводить к появлению в спектрах низкочастотного комбинационного рассеяния света в нанокристаллах линии, спектральное положение которой в широком диапазоне размеров не зависит от среднего радиуса нанокристаллов в образце. Эффект связан с быстрым насыщением дисперсионной зависимости для поперечных акустических фононов в объемном полупроводнике. Для нанокристаллов CuCl проведена оценка максимального радиуса квантовых точек, при котором указанная линия присутствует в спектре.

PACS: 63.20.Dj, 78.30.Hv, 78.66.Li

В последнее время физика полупроводниковых наногетероструктур развилась в самостоятельное направление в физике твердого тела. Наиболее хорошо изученными объектами этого направления являются квазидвумерные структуры (квантовые ямы) на основе кубических полупроводников, которые обладают более низкой симметрией по сравнению с объемным кристаллом. Последнее, в частности, приводит к тому, что вырожденные в вершине валентной зоны (точка Г зоны Бриллюэна) состояния тяжелых и легких дырок расщепляются при размерном квантовании. В результате возникает два набора уровней (и связанных с ними подзон) размерного квантования, которые при равном нулю волновом векторе в плоскости слоев отвечают тяжелым и легким дыркам. Иная ситуация наблюдается в квантовых точках сферической формы (нанокристаллах). Эти объекты обладают такой же симметрией, что и объемный полупроводник. Поэтому уровням размерного квантования отвечают, вообще говоря, смешанные состояния, вклад в которые вносят как тяжелые, так и легкие дырки [1, 2]. Аналогичным образом пространственное ограничение влияет и на акустические фононы,– возникают так называемые сфероидальные колебательные моды, которые не являются ни продольными, ни поперечными, а имеют смешанную природу (см. [3] и приведенные там ссылки). На первый взгляд кажется, что это не должно сильно сказываться на экспериментально наблюдаемых характеристиках системы. Действительно, смешанный характер дырочных уровней размерного квантования в сферических нанокристаллах влияет на их энергетическое положение, но их зависимость от радиуса нанокристалла остается пропорциональной R^{-2}. Аналогично, собственные частоты сфероидальных колебательных мод сферической квантовой точки, так же как и частоты чисто продольной полносимметричной моды и чисто поперечных крутильных мод, обратно пропорциональны радиусу квантовой точки. Поэтому проявление смешанной природы дырок и акустических фононов имеет скорее количественный, чем качественный характер. Однако оказывается нетрудным представить себе ситуацию, при которой смешанный

[1] e-mail: goupalov@coherent.ioffe.rssi.ru

характер размерно-квантованных частиц имеет принципиальное значение. Именно такая ситуация реализуется в природе применительно к акустическим фононам в сферических нанокристаллах CuCl. В этом случае поперечная составляющая сфероидальных колебаний обеспечивает большую плотность размерно-квантованных состояний вблизи частоты граничных объемных *TA*-фононов, а наличие продольной составляющей приводит к эффективному экситон-фононному взаимодействию. В результате в спектрах низкочастотного комбинационного рассеяния света вблизи частоты граничных объемных *TA*-фононов наблюдается интенсивная линия, энергетическое положение которой не зависит от радиуса квантовой точки[2)]. Ниже мы сначала обсудим особенности квантования акустических фононов в нанокристаллах и правила отбора для низкочастотного комбинационного рассеяния света, а затем перейдем к рассмотрению ситуации, характерной для CuCl.

Комбинационное рассеяние света на акустических фононах в нанокристаллах. Низкочастотное комбинационное рассеяние света в полупроводниковых нанокристаллах широко изучалось в последнее время [3 –10]. Обычно в спектрах комбинационного рассеяния наблюдаются один или несколько узких пиков, энергетическое положение которых обратно пропорционально среднему радиусу нанокристаллов в образце. Последнее, как отмечалось выше, является следствием эффекта размерного квантования акустических фононов. Действительно, если рассматривать нанокристалл как однородный упругий шар, то каждому типу колебаний отвечает дискретный набор собственных частот, расстояние между которыми обратно пропорционально радиусу шара. Колебания шара характеризуются значениями углового момента (полный угловой момент фонона) и его проекции и сверх того принадлежат к одному из двух типов. К первому типу относятся крутильные колебания. Они являются чисто поперечными, то есть дивергенция вектора смещения при таких колебаниях равна нулю. Колебания второго типа получили название сфероидальных. Они являются колебаниями смешанного типа, то есть ни дивергенция, ни ротор вектора смещения при таких колебаниях, вообще говоря, не обращаются в нуль. Отметим, что существует еще вырожденный случай сфероидальных колебаний, соответствующий полному угловому моменту фонона $F = 0$. Это так называемые дыхательные или полносимметричные колебания, которые являются чисто продольными.

Правила отбора для низкочастотного комбинационного рассеяния света в нанокристаллах обсуждались в ряде работ [3, 11]. В работе [3] рассматривались процессы, когда в роли промежуточного состояния, через которое осуществляется рассеяние света, выступал квазинульмерный экситон в основном состоянии, взаимодействующий с акустическими фононами через деформационный потенциал. Было показано, что в случае, когда экситон образован электроном и дыркой из простых (двукратно вырожденных по спину) зон (экситон $\Gamma_6 \times \Gamma_7$ в кристаллах класса T_d), возможны лишь процессы рассеяния с участием полносимметричных фононов. Если же дырка, образующая экситон, характеризуется спином $J = 3/2$ (экситон $\Gamma_6 \times \Gamma_8$ в кристаллах класса T_d), то разрешаются еще и процессы с участием сфероидальных фононов с полным угловым моментом $F = 2$. Отметим, что в полярных кристаллах наряду с экситон-фононным взаимодействием через деформпотенциал, необходимо учитывать также пьезоэлектрическое взаимодействие. Однако в дальнейшем будет существенно лишь снятие запрета на взаимодействие со сфероидальными колебани-

---

2) А.И.Ефимов. Частное сообщение.

ями с угловым моментом $F = 2$, достаточным условием чего, как уже отмечалось, является наличие взаимодействия через деформпотенциал и сложной структуры валентной зоны. Поэтому мы не будем сравнивать эффективность этих двух механизмов экситон-фононного взаимодействия.

Поскольку промежуточное состояние, через которое осуществляется комбинационное рассеяние (квазинульмерный экситон), является локализованным на длине порядка радиуса нанокристалла, то наиболее эффективно взаимодействовать с ним будут фононы с такой же по порядку величины длиной волны. Поэтому в спектрах низкочастотного комбинационного рассеяния света может наблюдаться лишь небольшое число особенностей, соответствующих колебаниям определенной симметрии.

Таким образом, в спектрах низкочастотного комбинационного рассеяния света в полупроводниковых нанокристаллах при возбуждении на частоте, близкой к линии поглощения света, связанной с возбуждением экситона с дыркой со спином $J = 3/2$, должны наблюдаться узкие линии, отвечающие рассеянию на сфероидальных фононах с полным угловым моментом F =0 и F =2, на частотах, обратно пропорциональных среднему радиусу нанокристаллов в образце. Такие спектры наблюдались в ряде работ, в которых исследовались нанокристаллы CdS, CdSe и CdS_xSe_{1-x}, диспергированные в различных стеклянных матрицах[4, 5 ,7 –10].

Сказанное выше относится в полной мере лишь к ситуации, когда акустические фононы в объемном полупроводнике описываются линейным законом дисперсии. Характерной особенностью объемного CuCl является то, что на границах зоны Бриллюэна частоты продольных акустических фононов существенно превосходят частоты поперечных акустических фононов. Так, в точке X зоны Бриллюэна при $T = 4.2$ K $\Omega_{TA}(X) = 38.6 \pm 4$ см$^{-1}$, $\Omega_{LA}(X) = 123 \pm 6$ см$^{-1}$ [12]. Кроме того, дисперсионные ветви поперечных акустических фононов быстро насыщаются. При этом в области частот, где закон дисперсии для объемных TA-фононов носит сильно нелинейный характер и зависимость $\Omega_{TA}(q_t)$ насыщается, дисперсионная зависимость для LA-фононов с большой степенью точности может считаться линейной. Закон дисперсии объемных акустических фононов в CuCl для направлений [100], [110] и [111] приведен в [12]. Для направления [100] дисперсионная ветвь, отвечающая TA-фононам, двукратно вырождена и выходит на насыщение в точке [ξ00], где $\xi \approx 0.4$. Ниже мы будем считать, что фононный спектр изотропен и совпадает со спектром для направления [100].

Квантование акустических фононов в нанокристаллах CuCl. Посмотрим, как упомянутая особенность объемного CuCl формально проявляется при квантовании фононов в нанокристалле. Смещение точек внутри сферического нанокристалла при сфероидальном колебании с полным угловым моментом F и его проекцией F_z может быть записано в виде линейной комбинации продольного $\mathbf{u}^{s}_{F,F_z}(\mathbf{r},t)$, и поперечного, $\mathbf{u}^{v2}_{F,F_z}(\mathbf{r},t)$, решений [3]

$$\begin{aligned}\mathbf{u}_{F,F_z}(\mathbf{r},t) &= a\,\mathbf{u}^{s}_{F,F_z}(\mathbf{r},t) + b\,\mathbf{u}^{v2}_{F,F_z}(\mathbf{r},t) \propto \\ &\propto \left\{\left[a\sqrt{F+1}\,j_{F+1}(q_l r) + b\sqrt{F}\,j_{F+1}(q_t r)\right]\mathbf{Y}^{F+1}_{F,F_z}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) + \right. \\ &+ \left.\left[a\sqrt{F}\,j_{F-1}(q_l r) - b\sqrt{F+1}\,j_{F-1}(q_t r)\right]\mathbf{Y}^{F-1}_{F,F_z}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right)\right\}\exp(-i\Omega t) + \text{c.c.}\,,\end{aligned} \qquad (1)$$

где Ω – энергия фонона, q_l и q_t – соответственно волновые числа продольного и поперечного объемных фононов с энергией Ω, $\mathbf{Y}^{L}_{F,F_z}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right)$ – шаровые векторы, $j_L(x)$

– сферические функции Бесселя. Коэффициенты a и b этой линейной комбинации определяются из граничных условий при $r = R$. Пренебрежем вероятностью прохождения фонона из нанокристалла в окружающую его матрицу. Тогда спектр колебаний является дискретным, а собственные частоты получаются из дисперсионного уравнения, следующего из граничных условий при $r = R$. Из вида смещения (1) ясно, что дисперсионное уравнение будет иметь вид

$$e(q_l R)\, f(q_t R) + g(q_l R)\, h(q_t R) = 0\,, \tag{2}$$

где $e(x), f(x), g(x)$ и $h(x)$ – зависящие от конкретного вида граничных условий функции, осциллирующие с характерным расстоянием между нулями порядка нескольких π. Для граничных условий, соответствующих случаю шара со свободной поверхностью, явный вид этих функций приведен, например, в [6]. Ясно, что если в какой-то области частот зависимость $q_l(\Omega)$ будет линейной, а зависимость $q_t(\Omega)$ – сверхлинейной, то как функции частоты Ω $f(q_t R)$ и $h(q_t R)$ будут осциллировать гораздо чаще, чем $e(q_l R)$ и $g(q_l R)$, определяя характерное расстояние между корнями уравнения (2) и, следовательно, собственными частотами колебаний. Поэтому вблизи частоты граничных объемных TA-фононов будет сгущаться большое число колебательных уровней, соответствующих сфероидальным акустическим фононам, в частности с полным угловым моментом $F = 2$. Число таких уровней определяется числом корней дисперсионного уравнения (2), укладывающихся на участке насыщения дисперсионной ветви объемных TA-фононов, и приблизительно равно $N \approx (1 - \xi)\, R/a$, где a – постоянная решетки. Следовательно, линия на этой частоте должна проявляться в спектрах низкочастотного комбинационного рассеяния света в нанокристаллах при возбуждении вблизи линии поглощения света, связанной с экситоном $\Gamma_6 \times \Gamma_8$ ($Z_{1,2}$-линия), а ее интенсивность должна быть в N раз больше по сравнению со случаем линейной дисперсии объемных TA-фононов.

Согласно [3], матричный элемент экситон-фононного взаимодействия через деформационный потенциал для колебаний вида (1) (с $F = 2$) и квазинульмерного экситона $\Gamma_6 \times \Gamma_8$ в сферическом приближении пропорционален величине $a q_l B_v(q_l R) - \sqrt{6}\, b\, q_t\, C_v(q_t R)$, где $B_v(x), C_v(x)$– определенные в [3] функции, существенно отличные от нуля при значениях x, меньших или порядка нескольких π. Последнее обстоятельство отражает тот факт, что наиболее эффективно с локализованным в квантовой точке экситоном взаимодействуют фононы с длиной волны порядка диаметра квантовой точки. Вблизи частоты граничных объемных TA-фононов Ω_0 $q_t \sim \pi/a$. Поэтому $q_t R \sim \pi R/a \gg \pi$ и вкладом поперечной части сфероидального колебания в экситон-фононное взаимодействие можно пренебречь. При этом $q_l \sim \Omega_0/c_l$, где c_l – продольная скорость звука. Поэтому значение R_0, при котором величина $\Omega_0 R_0/c_l$ становится порядка нескольких π, определяет максимальный радиус нанокристалла, для которого линия на частоте Ω_0 еще присутствует в спектре низкочастотного комбинационного рассеяния света. Оценка дает $R_0 \sim 50$ Å.

Важно отметить, что появление не зависящей от среднего радиуса нанокристаллов линии в спектрах низкочастотного комбинационного рассеяния света происходит именно благодаря смешанному характеру сфероидальных колебаний с моментом $F = 2$. Действительно, если бы у этих колебаний отсутствовала продольная часть, то они практически не взаимодействовали бы с квазинульмерным экситоном и никак не проявлялись бы в комбинационном рассеянии. В то же время, отсутствие поперечной части привело бы к тому, что линии на частотах вблизи Ω_0 никак не выделялись бы из набора соответствующих размерно-квантованным колебаниям линий с частотами, обратно пропорциональными среднему радиусу нанокристаллов в образце.

Итак, мы показали, что благодаря смешанному характеру сфероидальных колебаний, в спектрах низкочастотного комбинационного рассеяния света в сферических нанокристаллах CuCl должна наблюдаться интенсивная линия на частоте насыщения дисперсионной зависимости поперечных акустических фононов в объемном полупроводнике. Продольная составляющая сфероидальных колебаний обеспечивает эффективное экситон-фононное взаимодействие, а поперечная – большую плотность состояний вблизи частоты насыщения. Подчеркнем, что наличие в спектре линии, положение которой не зависит от среднего радиуса нанокристаллов в широком диапазоне размеров, является весьма нетипичным для квазинульмерных систем. Действительно, эффект размерного квантования обычно проявляется в сильной зависимости от размера объекта всех характерных энергий системы. Так, в сферических нанокристаллах наблюдается зависимость $E \propto R^{-1}$ для собственных частот акустических колебаний, $E \propto R^{-2}$ для уровней размерного квантования носителей (экситонов) и даже $E \propto R^{-3}$ для обменного расщепления экситонных уровней [13, 14]. В заключение отметим, что наряду с описанной нами линией экспериментально могут также наблюдаться и линии от несмешанных фононных мод с $F = 0$ и от смешанных фононных мод с $F = 2$ на частотах, при которых обе дисперсионные ветви акустических фононов в объемном полупроводнике линейны. Положение всех этих линий должно быть обратно пропорционально среднему радиусу нанокристаллов в образце.

Мы благодарны А.И. Екимову, познакомившему нас с неопубликованными экспериментальными результатами по низкочастотному комбинационному рассеянию света в нанокристаллах CuCl. Финансирование работы частично осуществлялось по программе "Наноструктуры" Министерства науки России, Российского фонда фундаментальных исследований (гранты #00-02-16997, #00-02-16991) и по программе поддержки молодых ученых РАН. Один из нас (С.Г.) выражает благодарность INTAS-99-00015 за финансовую поддержку работы.

---

1. Г.Б.Григорян, Э.М.Казарян, Ал.Л.Эфрос, Т.В.Язева, ФТТ **32**, 1772 (1990).
2. P.C.Sercel and K.J.Vahala, Phys. Rev. **B42**, 3690 (1990).
3. С.В.Гупалов, И.А.Меркулов, ФТТ **41**, 1473 (1999).
4. A.Tanaka, S.Onari, and T.Arai, Phys. Rev. **B47**, 1237 (1993).
5. A.Roy and A.K.Sood, Solid State Commun. **97**, 97 (1996).
6. T.Takagahara, Journal of Luminescense **70**, 129 (1996).
7. L.Saviot, B.Champagnon, E.Duval et al., J. Non-Cryst. Solids **197**, 238 (1996).
8. L.Saviot, B.Champagnon, E.Duval, and A.I.Ekimov, J. Crystal Growth **184/185**, 370 (1998); Phys. Rev. **B57**, 341 (1998).
9. P.Verma, W.Cordts, G.Irmer, and J.Monecke, Phys. Rev. **B60**, 5778 (1999).
10. V.G.Melehin and V.D.Petrikov, Phys. Low-Dim. Struct. **9/10**, 73 (1999).
11. E.Duval, Phys. Rev. **B46**, 5795 (1992).
12. B.Prevot, B.Hennion, and B.Dorner, J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 3999 (1977);*Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. III/17b, Ed. O.Madelung, Springer, Berlin-Heidelberg (1982).
13. M.Nirmal, D.J.Norris, M.Kuno et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 3728 (1995).
14. S.V.Goupalov and E.L.Ivchenko, J. Crystal Growth **184/185**, 393 (1998); Acta Physica Polonica **A94**, 341 (1998).