Письма в ЖЭТФ, том 62, вып.8, стр.624 - 629 © 1995г. 25 октября

РАЗМЕРНОЕ КВАНТОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ, ОКРУЖЕННЫХ УПРУГОЙ МАТРИЦЕЙ

*Н.Н.Овсюк, В.Н.Новиков**

Институт минералогии и петрологии СО РАН
630090 Новосибирск, Россия

**Институт автоматики и электрометрии СО РАН*
630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 19 сентября 1995 г.

При анализе влияния упругой стеклообразной матрицы на акустические колебания микрокристаллов обнаружено и с помощью низкочастотного комбинационного рассеяния подтверждено, что при погружении микрокристаллов в матрицу возникают новые поверхностные колебания. Установлено, что именно эти колебания, обусловленные появлением возвращающей силы при вращении микрокристаллов, принимают участие в низкочастотном комбинационном рассеянии, наблюдаемом в ряде работ [3–5,7]. Показано, что влиянием матрицы нельзя пренебрегать даже в том случае, когда константы Ламэ и плотности микрокристалла и матрицы сильно отличаются друг от друга.

В полупроводниковых нанокристаллах из-за ограничения движения в трех направлениях становятся дискретными не только электронные, но и колебательные уровни энергии. При уменьшении размеров микрокристалла в процесс электрон-фононного взаимодействия вовлекаются фононы с большим волновым вектором и рассеяние носителей заряда на акустических фононах становится более заметным при сравнении с рассеянием на оптических фононах. Например, в [1] было обнаружено, что взаимодействие размерноквантованных электронов и акустических фононов в микрокристаллах ответственно за скорость затухания экситонной поляризации. Оказалось, что дискретные акустические уровни энергии в нанокристаллах можно зарегистрировать с помощью низкочастотного комбинационного рассеяния (КР) в области спектра $\approx 10\,\text{см}^{-1}$, что и удалось впервые сделать в [2]. С тех пор появился ряд работ по низкочастотному КР на разных микрокристаллах, погруженных в стеклообразные матрицы [3–6]. Во всех этих работах, основываясь на том, что константы Ламэ λ и μ и плотности ρ микрокристаллов и матрицы сильно отличаются друг от друга, экспериментальные данные интерпретируют, предполагая, что поверхность микрокристаллов свободна.

В данной статье проанализировано влияние упругой стеклообразной матрицы на сферические и торсионные колебания микрокристаллов, и на основании этого дается новая интерпретация низкочастотных спектров КР. Мы исследовали гетерофазные системы, состоящие из микрокристаллов Ge, погруженных в стеклообразную матрицу GeO_2, описанные в [5]. Спектры КР измерялись в геометрии 90-градусного рассеяния на спектрометре фирмы Жобен Ивон U-1000 с использованием линий возбуждения 514.5 и 647.1 нм Ar^+- и Kr^+-лазеров. Для выяснения роли граничных условий рассмотрены и другие химические составы микрокристаллов и матриц с различными упругими константами и плотностями, полученные в [3, 4]. Обнаружено, что при погружении микрокристаллов в матрицу возникают новые поверхностные колебания, обусловленные появлением возвращающей силы, ограничивающей свободное вращение микрокристаллов. По-видимому, именно эти колебания принимают участие в низкочастотном КР, наблюдаемом в ряде работ [3–5,7]. Также обнаружено, что пренебрегать действием матрицы нельзя, даже в том случае, когда константы Ламэ λ и μ и плотности ρ микрокристаллов и матрицы сильно отличаются друг от друга.

В работе [8] показано, что по правилам отбора для КР на сферических частицах в спектрах могут наблюдаться только сфероидальные моды с четным угловым моментом. Однако на практике микрокристаллы, выращенные в прозрачной матрице, обычно имеют несовершенную сферическую форму. В этом случае правила отбора нарушаются, и в спектрах должны наблюдаться также и торсионные колебания с нечетным угловым моментом. В соответствии с [9] собственные частоты торсионных колебаний микрокристаллов, погруженных в стеклообразную матрицу, могут быть определены из уравнения

$$D_m^T = 0, \tag{1}$$

где D_m^T – определитель матрицы (2×2), компоненты которой приведены в [7]. Рис.1a и b показывает, соответственно, сдвиг собственных частот торсионных колебаний ν_{nl}^T и распределение амплитуды смещений u и плотности энергии u^2R^2 поверхностной моды по радиусу микрокристалла с увеличением жесткости матрицы, то есть с возрастанием отношения C_1/C_2 при заданной величине C_2. Здесь $C_1 = (\mu_m/\mu_i)^{1/2}$, $C_2 = (\rho_m/\rho_i)^{1/2}$, μ – модуль сдвига, ρ – плотность, индекс m относится к матрице, а i – к микрочастице, $\nu_{nl} = \eta_{nl}v_t/\pi dc$ – линейная частота для (n,l)-ой колебательной моды, характеризующая положение максимума спектра КР, η_{nl} – безразмерная частота, n – номер гармоники, l – угловой момент, d – диаметр микрокристалла, v_t – поперечная скорость звука, c – скорость света. Из рис.1a видно, что поверхностная торсионная мода с угловым моментом $l = 1$ у микрокристаллов со свободной поверхностью (штриховые кривые) отсутствует, так как соответствует вращению кристалла как целого. Если кристалл поместить в матрицу, то, как видно из рис.1a (сплошные кривые), появляется решение для поверхностной моды с угловым моментом $l = 1$. Этот дискретный уровень возникает потому, что появляется возвращающая сила, которая не дает кристаллу свободно вращаться. Кроме того, из рис.1 видно, что при появлении матрицы и увеличении ее жесткости собственные частоты поверхностных мод колебаний $(n = 0)$ для всех l увеличиваются, а максимум амплитуды смещений сдвигается внутрь микрокристалла, то же происходит и с внутренними модами колебаний $(n \geq 1)$, как это указывалось ранее в [7]. В работе Тамуры и др. [9] был сделан ошибочный вывод, что действие матрицы приводит к обратному эффекту – исчезновению поверхностной и смягчению внутренних торсионных мод колебаний. Таким образом, частота максимума спектра КР ν_1^T для поверхностной торсионной моды с угловым моментом $l = 1$ для кристаллов, погруженных в матрицу, не равна $1.83 \cdot v_t/dc$ [3,4], как это было бы в случае свободной поверхности микрокристалла. Так как при появлении матрицы возникает новое решение для поверхностной моды с $l = 1$, собственная частота которой увеличивается, например, от $0.2 \cdot v_t/dc$ до $1.4 \cdot v_t/dc$ с ростом жесткости матрицы C_1/C_2 от 0.1 до 3.5 (рис.1a).

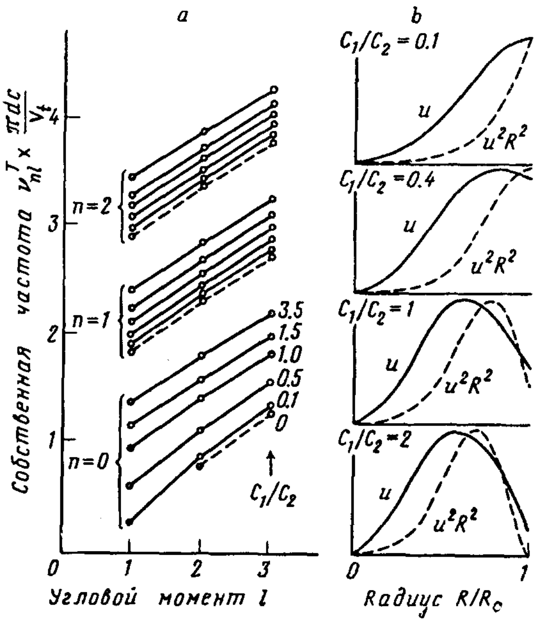

Рис.1. *a* – Сдвиг собственных частот торсионных колебаний микрокристалла для поверхностной ($n = 0$) и внутренних ($n \geq 1$) мод с увеличением жесткости матрицы, то есть с возрастанием отношения C_1/C_2; C_2 для примера взято равным 0.77. Штриховыми кривыми обозначены частоты для свободной поверхности кристалла. Дискретные значения частот для разных угловых моментов соединены линиями для наглядности зависимости; *b* – распределение амплитуды смещений u и плотности энергии u^2R^2 поверхностной моды по радиусу микрокристалла для разных значений C_1/C_2

Собственные частоты сфероидальных колебаний микрокристаллов, погруженных в матрицу, определяются из уравнения

$$D^S_m = 0, \tag{2}$$

где D^S_m – определитель матрицы (4 × 4), компоненты которой приведены в [9]. Здесь количество переменных и количество параметров удваиваются по сравнению со случаем торсионных колебаний и поэтому влияние матрицы на собственные частоты сфероидальных колебаний микрокристалла становится более сложным.

Считается общепринятым [3–6], что когда константы Ламэ λ, μ и плотности ρ для матрицы и микрокристалла сильно отличаются друг от друга, поверхность микрокристалла можно считать практически свободной. Мы полагаем, что, в соответствии с нашими результатами, это предположение неверно. Торсионные поверхностные моды не исчезают даже при близких значениях параметров, а сфероидальные поверхностные моды ψ^S_0 ($l = 0$) и ν^S_2 ($l = 2$), которые активны в КР, имеют как раз тенденцию к исчезновению при сильном отличии параметров λ, μ и ρ. Так, для случая микрочастиц Pb в пористом стекле в обсуждаемой работе Тамуры и др. [9] мода ν^S_0 исчезла. Она существовала бы при $\mu_m \leq \mu_i$ ($C_1 \leq 1$), а при $\mu_m > \mu_i$ ($C_1 > 1$) – решение исчезло, хотя все параметры для матрицы и микрокристалла сильно отличаются.

Рассмотрим теперь интерпретацию низкочастотных спектров КР от микрокристаллов CdS погруженных в матрицу GeO_2 [3], в этой работе поверхность микрокристаллов предполагается свободной. Наиболее отчетливые спектры получились на микрокристаллах с $d = 7.5$ нм, причем частота максимума для деполяризованного рассеяния равна $\nu_{\parallel\perp} = 7.1\,\text{см}^{-1}$. Этот сигнал авторы, согласно расчету, приписали сфероидальной поверхностной моде с $l = 2$. Мы провели расчет для этого случая, результаты приведены на рис.2*a*. Сфероидальная поверхностная мода с $l = 2$, как видно из рисунка, при погружении кристалла в матрицу смягчилась от $0.85 \cdot v_t/dc$ до $0.35 \cdot v_t/dc$ и стала равна $2.9\,см^{-1}$, то есть авторы [3] наблюдать ее не могли из-за сильного диффузного рассеяния. Это, скорее всего, торсионная поверхностная мода с $l = 1$, которая появилась при помещении кристалла в матрицу. Из рисунка ее частота равна $\nu_1^T = 1.18 \cdot v_t/dc = 9.7\,см^{-1}$. Если учесть, что спектры записаны с сильным диффузным рассеянием, которое сдвигает максимумы пиков в сторону низких энергий, то после вычитания диффузного рассеяния из экспериментального спектра положение максимума должно сместиться от $7.1\,см^{-1}$ к теоретическому значению $9.7\,см^{-1}$.

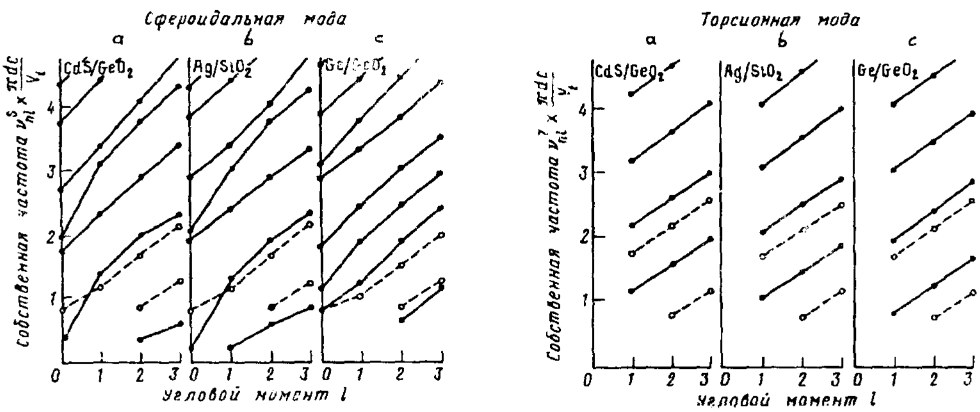

Рис.2. Распределения собственных частот колебаний для сфероидальных *A* и торсионных *B* мод микрокристаллов, помещенных в стеклообразные матрицы, полученные из решения уравнений (1) и (2). Штриховыми линиями обозначены частоты для свободной поверхности кристалла при $n = 0$ и 1

Рассмотрим теперь случай КР от микрокристаллов Ag, погруженных в матрицу SiO_2 [4]. Здесь поверхность микрокристаллов также предполагается свободной. В этой работе отмечено, что для микрокристаллов больших, чем 4 нм, согласие между теорией и экспериментом очень плохое. В экспериментальных спектрах для частиц размером 4.1 нм максимум был равен $14.2\,см^{-1}$, а для частиц размером 5.2 нм – $12.1\,см^{-1}$. Авторы предположили, что эти спектры обусловлены либо поверхностными сфероидальными модами с $l = 0$, либо с $l = 2$, учитывая, что эти спектры частично деполяризованы. Мы провели расчет для этого случая, результаты приведены на рис.2*b*. Видно, что частота ν_0^S смягчилась от $0.78 \cdot v_t/dc$ до $0.2 \cdot v_t/dc$ и стала равной $2.7\,см^{-1}$ для частиц с $d = 4.1$ нм и $2.4\,см^{-1}$ для частиц с $d = 5.2$ нм. Следовательно, эти максимумы нельзя наблюдать, так как они замаскированы диффузным рассеянием; примерно так же ведет себя и частота ν_2^S. Тогда остается предположить, что эти колебания обусловлены торсионными поверхностными модами с $l = 1$, которые появились при помещении кристаллов в матрицу. Как видно из рис.2*b*, частота торсионной моды равна $\nu_1^T = 1.11 \cdot v_t/dc$ и составляет $15\,см^{-1}$ для частиц с $d = 4.1$ нм и $11.9\,см^{-1}$ для частиц с $d = 5.2$ нм, что очень близко к экспериментальным значениям $14.2\,см^{-1}$ и $12.1\,см^{-1}$.

Рассмотрим теперь наши экспериментальные данные. Мы измеряли низкочастотное КР от микрокристаллов Ge в прозрачной матрице GeO_2. На рис.3 приведены спектры для частиц с $d = 9$ нм с разными поляризациями. Вид-

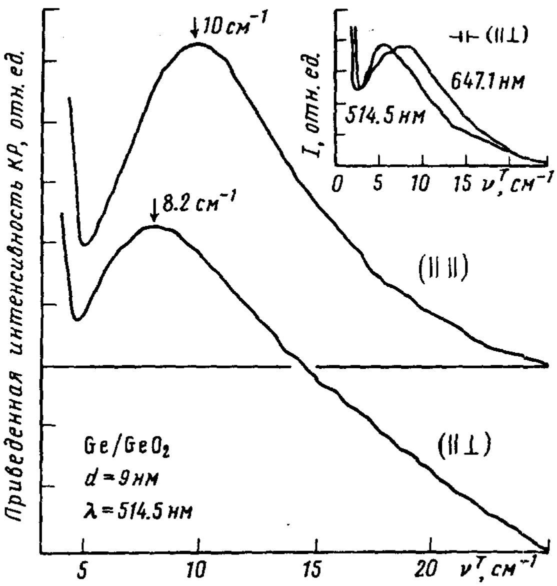

Рис.3. Поляризационная зависимость низкочастотных спектров КР, нормированных на фактор заполнения Бозе–Эйнштейна, для микрокристаллов Ge размером $d = 9$ нм, помещенных в матрицу GeO_2. На вставке изображены низкочастотные спектры КР на этом же образце для двух длин волн возбуждающего света

но, что максимум пика при поляризованном рассеянии (|| ||) сдвинут к более высоким частотам от максимума при деполяризованном рассеянии (||⊥). Результаты расчета приведены на рис.2*c*. Частота поляризованного пика совпала с теоретическим значением для сферической моды $\nu_0^S = 0.8 \cdot v_t/dc$. Известно, что деполяризованное рассеяние света может быть обусловлено либо сфероидальными модами с угловым моментом $l = 2$, либо торсионными модами с $l = 1$. Чтобы выяснить, какие из этих мод принимают участие в рассеянии, мы обратились к низкочастотным спектрам КР, записанным в работе [7] на этом же образце с двумя длинами волн возбуждающего света 514.5 и 647.1 нм, которые приведены на вставке рис.3. Оказывается, что моды, расположенные глубже под поверхностью микрокристалла, на которых рассеивается менее поглощаемый свет с $\lambda = 647.1$ нм, имеют более высокую частоту. Следовательно, рассеяние происходит на поверхностных торсионных модах с $l = 1$, потому что только их частота плавно увеличивается при увеличении жесткости матрицы и они локализованы глубже под поверхностью кристалла, как это видно из рис.1*a* и *b*. Разброс частоты поверхностной моды связан, по-видимому, с неоднородностью условий на границе микрокристалла с матрицей. Рассеяние происходит именно на поверхностных модах, так как все внутренние моды с $n \geq 1$ как для сфероидальных, так и для торсионных колебаний находятся гораздо дальше по частоте, чем разность энергий, наблюдаемая в эксперименте, как это видно из рис.2*c*.

Итак, рассмотренные эксперименты показывают, что во всех случаях деполяризованное рассеяние обусловлено поверхностными торсионными модами с $l = 1$, которые появляются при погружении микрокристаллов в матрицу. Кроме этого, из расчетов следует, что матрица заметно влияет на частоты сфероидальных и торсионных колебательных мод, особенно для $n = 0$ и 1 (см. рис.2), даже в том случае, когда константы Ламэ λ и μ и плотности ρ микрокристаллов и матрицы сильно отличаются друг от друга.

В заключение отметим, что электрон-фононное взаимодействие с акустическими модами в микрокристаллах малых размеров происходит в основном через деформационный потенциал и описывается членом $E_d \cdot \mathrm{div}\mathbf{u}$, где E_d – деформационный потенциал, $\mathbf{u}$ – вектор смещения [1]. Если бы частицы имели совершенную сферическую форму, то торсионные моды не давали бы вклада в это взаимодействие из-за их чисто поперечного характера. При отклонении формы микрокристаллов от сферической их симметрия меняется, торсионные моды становятся смешанными, правила отбора для КР нарушаются и в результате становится возможным их наблюдение в эксперименте.

Авторы выражают благодарность Международному научному фонду (гранты RD1000, RD1300, RC8000) и Российскому фонду фундаментальных исследований (гранты 95-02-05337а, 93-02-2171) за финансовую поддержку этой работы.

---

1. T.Takagahara, Phys. Rev. Lett. **71**, 3577 (1993).
2. E.Duval, A.Boukenter, and B.Champagnon, Phys. Rev. Lett. **56**, 2052 (1986).
3. A.Tanaka, S.Onari, and T.Arai, Phys. Rev. B**47**, 1237 (1993).
4. M.Fujii, S.Hayashi, and K.Yamamoto, Phys. Rev. B**44**, 6243 (1991).
5. Н.Н.Овсюк, Е.Б.Горохов, В.В.Грищенко, А.П.Шебанин, Письма в ЖЭТФ **47**, 248 (1988).
6. V.K.Malinovsky, V.N.Novikov, A.P.Sokolov, and V.G.Dodonov, Solid State Commun. **67**, 725 (1988).
7. Н.Н.Овсюк, Л.М.Кривопуцкая, А.П.Шебанин, Письма в ЖЭТФ **48**, 626 (1988).
8. E.Duval, Phys. Rev. B**46**, 5795 (1992).
9. A.Tamura, K.Higeta, and T.Ichinokawa, J. Phys. C**15**, 4975 (1982).