

УДК 535.375.5

## ГИГАНТСКОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ\*

А. Г. Милехин<sup>1,2</sup>, Л. Л. Свешникова<sup>1</sup>, Т. А. Дуда<sup>1</sup>, Н. А. Ерюков<sup>1</sup>,  
Н. В. Суровцев<sup>3</sup>, С. В. Адищев<sup>3</sup>, Е. Е. Родякина<sup>1</sup>,  
А. К. Гутаковский<sup>1</sup>, А. В. Латышев<sup>1</sup>, D. R. T. Zahn<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,  
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

<sup>3</sup>*Институт автоматики и электрометрии СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1*

<sup>4</sup>*Semiconductor Physics, Chemnitz University of Technology,  
D-09107, Chemnitz, Germany  
E-mail: milekhin@isp.nsc.ru*

Обнаружено и исследовано гигантское комбинационное рассеяние света оптическими и поверхностными фононами в нанокристаллах CdS, GaN и CuS и нанопроволоках AlN. Установлено, что присутствие нанокластеров металлов (Ag, Au и Pt) существенным образом меняет спектры комбинационного рассеяния наноструктур и приводит к резонансному усилению мод оптических фононов в нанокристаллах CdS и CuS и возникновению поверхностных мод нанокристаллов GaN и нанопроволок AlN. Показано, что частоты мод поверхностных оптических фононов исследованных наноструктур хорошо согласуются с теоретическими значениями, полученными из расчётов, проведённых в приближении диэлектрического континуума.

*Ключевые слова:* нанокристаллы, наностержни, нанокластеры, фононы, локализованные поверхностные плазмоны, гигантское комбинационное рассеяние света, поглощение.

**Введение.** Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является одним из наиболее эффективных методов исследования колебательного спектра полупроводников и наноструктур на их основе [1]. Спектры акустических, оптических и интерфейсных фононов тонких плёнок и полупроводниковых наноструктур, включая сверхрешётки, нанопроволоки, наностержни (НС) и нанокристаллы (НК), или квантовые точки, были описаны теоретически и изучены экспериментально. Исследования КРС наноструктур позволили обнаружить и изучить новые физические эффекты: локализацию оптических и акустических фононов [1–5], свёртку акустических фононов [5], перенормировку спектра интерфейсных и поверхностных оптических фононов [6, 7]. Как правило, экспериментальное исследование полупроводниковых наноструктур ограничивается малым сечением рассеяния вследствие их малых пространственных размеров, поэтому требуется увеличить рассеивающий объём за счёт, например, большего числа повторений слоёв сверхрешёток, увеличения толщины слоя с НК и НС либо создания массивов НК и НС высокой пространственной плотности. Однако особый интерес вызывает исследование одиночных наноструктур (НК,

\*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-02-00063), Президиума РАН (грант № 24.27), Сибирского отделения РАН (грант № 50) и Интеграционного проекта Сибирского отделения РАН (грант № 134) и Deutsche Forschungsgemeinschaft (Grant N Za146/22-1, Grant N GRK 1215 "Materials and Concepts for Advanced Interconnects"), а также при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 16.518.11.7091) на оборудовании Центра коллективного пользования «Наноструктуры».

НС и нанопроволок), так как теоретические расчёты однозначно указывают на наличие в них целого набора квантованных колебательных мод, частоты которых во многом зависят от структурных параметров [6, 8]. Экспериментальное изучение таких квантованных мод — серьёзная задача, поскольку существующие массивы НС или НК неоднородны как по своему размеру, так и по форме. Эта неоднородность не позволяет изучить тонкую структуру спектра локализованных оптических и поверхностных фононов отдельной наноструктуры вследствие того, что их колебательный спектр представляет собой суперпозицию спектров отдельных НС либо НК разного размера. С другой стороны, несмотря на существующий интерес, исследование массивов наноструктур с низкой пространственной плотностью, и в особенности одиночных наноструктур, ограничено их ничтожно малым сечением рассеяния. При этом принципиальные вопросы формирования колебательного спектра отдельной наноструктуры остаются за рамками такого подхода.

Один из подходов к усилению сигнала КРС предполагает применение резонансного КРС, при котором исследуемые наноструктуры возбуждаются излучением с энергией равной (или близкой) энергии оптических переходов в наноструктурах, что приводит к росту сигнала КРС оптическими фононами (примерно на три порядка) [9, 10]. На сегодняшний день использование этого метода в условиях микрокомбинационного рассеяния дало возможность получить фононный отклик от массивов НК с пространственной плотностью до  $10 \text{ НК/мкм}^2$  [11].

Альтернативным подходом является применение гигантского КРС (ГКРС) полупроводниковыми наноструктурами. Для наблюдения эффекта ГКРС наноструктуры должны быть либо созданы на специально изготовленных подложках с наноструктурированной металлической поверхностью или металлическими нанокластерами, либо помещены в непосредственной близости от металлических нанокластеров. Этот эффект традиционно используется для исследования колебательного спектра органических веществ [12] малой концентрации вплоть до одиночной молекулы [13] и демонстрирует усиление сигнала КРС до  $10^{14}$ . Несмотря на то что нет принципиальных физических ограничений на существование эффекта ГКРС фононами полупроводниковых неорганических наноструктур, его экспериментальное подтверждение в этих структурах было получено совсем недавно [14].

Хотя с момента первого экспериментального наблюдения ГКРС в органических материалах прошло почти 40 лет [15], единой позиции относительно физической природы усиления ГКРС не сформировалось. На сегодняшний день выделяют два основных механизма усиления ГКРС: электромагнитный и химический. Многие авторы сходятся во мнении, что на практике реализуются оба механизма усиления с преобладанием электромагнитной составляющей. Электромагнитный механизм [16] заключается в резком возрастании локального электромагнитного поля  $E$  вблизи неоднородностей металлической поверхности или металлических нанокластеров вследствие совпадения энергии электромагнитной волны падающего света с энергией локализованных поверхностных плазмонов. Интенсивность ГКРС при этом оказывается пропорциональна  $E^4$ , а коэффициент усиления в значительной степени определяется типом металла, морфологией металлической поверхности или металлических нанокластеров и диэлектрической восприимчивостью окружающей среды.

Обычно в экспериментах по ГКРС в качестве металла, наряду с Pt, Cu, Li, Al и другими, чаще всего используются Ag и Au [17], поскольку энергия локализованного плазмонного резонанса для них приходится на видимую область спектра, для которой существует широкий выбор источников возбуждения (лазеров). Выбор металлов для экспериментов по ГКРС неоднозначен. С одной стороны, Ag обеспечивает максимальный коэффициент усиления, который определяется квадратом отношения действительной и мнимой частей комплексного показателя преломления  $\tilde{n}$  [17], поскольку Ag обладает наименьшей мнимой частью  $\tilde{n}$  среди всех металлов. С другой стороны, Ag достаточно легко взаимодействует с  $\text{H}_2\text{S}$  из окружающей среды, покрываясь оболочкой  $\text{Ag}_2\text{S}$ , что приводит к уменьшению

коэффициента усиления. Поэтому более инертное Au также получило широкое распространение в качестве ГКРС-материала, хотя обладает меньшим коэффициентом усиления.

Другим фактором, определяющим величину сигнала ГКРС, является морфология нанокластеров металла, а именно такие структурные параметры, как размер нанокластеров, их форма, распределение по размеру и концентрация, которые, в свою очередь, влияют на энергию локализованного плазмонного резонанса (ЛПР). Поскольку энергия ЛПР зависит от большого числа параметров и рассчитать её для реальных металлических наноструктур затруднительно, то обычно эта величина определяется из экспериментов по оптическому поглощению. Оптические свойства металлических наноструктур изучены довольно подробно для нанокластеров различных металлов и форм: сферической, цилиндрической, треугольной, пятиугольной, тетраэдрической и др. [18]. В сферических нанокластерах увеличение диаметра вызывает красный сдвиг энергии ЛПР [19], а энергия ЛПР линейно зависит от коэффициента преломления окружающей среды [20]. В экспериментах по оптическому поглощению металлическая наноструктура должна быть сформирована на прозрачной подложке, что определяет границы применимости этого метода.

Несмотря на широкий спектр исследований ГКРС в органических и биологических материалах, эффект ГКРС фоновыми модами в полупроводниковых наноструктурах остаётся малоизученным. Известно, что кроме нанокристаллов CdS [11, 14] эффект ГКРС проявляют наноструктуры CdSe [21–24], ZnO [25–29] и наностержни GaN [27, 30].

В предлагаемой работе сообщается о наблюдении ГКРС рядом полупроводниковых наноструктур, включая нанокристаллы CdS, CuS и GaN и нанопроволоки AlN.

**Эксперимент.** Нанопроволоки AlN были выращены на подложках сапфира методом химического осаждения из газовой фазы с использованием подслоя Ni (5 нм), играющего роль катализатора. В качестве исходных реагентов применялись порошок Al и газообразный NH<sub>3</sub>. Детали роста нанопроволок AlN, имеющих гексагональную кристаллическую структуру, представлены в работе [31].

Наноструктуры GaN выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Для этого исходная подложка сапфира с ориентацией (0001) подвергалась нитридации (NH<sub>3</sub> = 10 %) при температуре 900 °C в течение 10 мин. Затем формировался зародышевый слой AlN (3 нм) при давлении паров NH<sub>3</sub>  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  и температуре 900 °C. На следующей стадии осуществлялось формирование буферного слоя GaN ( $\sim 3$  мкм) при температуре 790 °C в потоке сухого NH<sub>3</sub> (температура источника Ga  $T = 810$  °C). В конце роста при охлаждении в потоке NH<sub>3</sub> наблюдалась сверхструктура (2 × 2), что соответствует галлиевой полярности.

Полупроводниковые НК сульфидов металлов сформированы по методу Ленгмюра — Блоджетт (ЛБ), который описан в работе [32]. Для формирования НК по методу ЛБ на полупроводниковую подложку наносились слои мультимолекулярной матрицы (бегената металлов (Cd, Pb, Cu, Ag, Zn)) различной толщины (от 1 до 440 монослоев). Полупроводниковые КТ сульфидов металлов были сформированы при воздействии газообразного сероводорода на плёнки бегената. Для исследования свободных НК органическая матрица бегеновой кислоты удалялась в результате отжига в интервале температур 120–200 °C. Типичный размер НК, получаемых по методу ЛБ, составляет 3–10 нм [11, 33–35].

Формирование КТ в матрице и получение свободных КТ контролировались с помощью ИК-спектроскопии по изменению колебательного спектра плёнок ЛБ после взаимодействия с активными газами и удаления матрицы.

Для экспериментов по ГКРС плёнки нанокластеров Au и Pt на подложке Si, а также Ag и Au на поверхности образцов с наноструктурами были сформированы методом вакуумного испарения.

Для характеристики исследуемых образцов и нахождения их структурных параметров применялась высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ) на пропускание.

Морфология наноструктур определялась методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии (СЭМ и АСМ соответственно). Изображения СЭМ были получены с помощью системы "Raith-150" при ускоряющем напряжении 10 кВ, апертуре 30 мкм и рабочем расстоянии 6 мм. Эксперименты с применением АСМ выполнялись на микроскопе "Solver P47-H" (компания "NT-MDT") в полуконтактной топографической моде с использованием кремниевой иглы АСМ на резонансных частотах 100–250 кГц при вертикальном и латеральном разрешении порядка 0,1 и 7–10 нм соответственно.

Спектры КРС записаны в геометрии обратного рассеяния в неполяризованном свете при температуре 300 К с помощью трёхрешёточных спектрометров "Noriga T64000" и "Dilor XY800". Линии  $\text{Ar}^+$ - и  $\text{Kr}^+$ -лазеров с длинами волн в диапазоне 458–676,4 нм были использованы для возбуждения. Лазерный пучок фокусировался на поверхности образца в полоску  $\sim(5 \times 0,2)$  мм цилиндрической линзой во избежание перегрева образца. Спектральное разрешение составляло не хуже  $\sim 2,5 \text{ см}^{-1}$  во всём спектральном диапазоне.

Спектры поглощения записаны прибором "Spexord M-40" в диапазоне длин волн 250–800 нм при комнатной температуре со спектральным разрешением  $10 \text{ см}^{-1}$ .

**Результаты и обсуждение.** *Металлические нанокластеры.* Для усиления сигнала КРС в данной работе применялись нанокластеры Ag, Au и Pt. На рис. 1, *a–d* представлены изображения плёнок нанокластеров Ag с разной эффективной толщиной. Как видно из рисунка, средний размер нанокластеров увеличивается от 10 до 20 нм при изменении эффективной толщины плёнки от 2,5 до 8,5 нм. Такое изменение структурных параметров нанокластеров Ag существенно варьирует энергию ЛПР. На рис. 2, *a* показаны спектры оптического поглощения, измеренные для этих плёнок. Положения максимумов поглощения, наблюдаемых в спектрах, соответствуют энергии ЛПР и изменяются от 444 нм (2,79 эВ) до 580 нм (2,14 эВ). Заметим, что полуширина максимума поглощения растёт с увеличением толщины плёнки, это обусловлено взаимодействием соседних нанокластеров при уменьшении расстояния между ними. Температурный отжиг приводит к более однородному

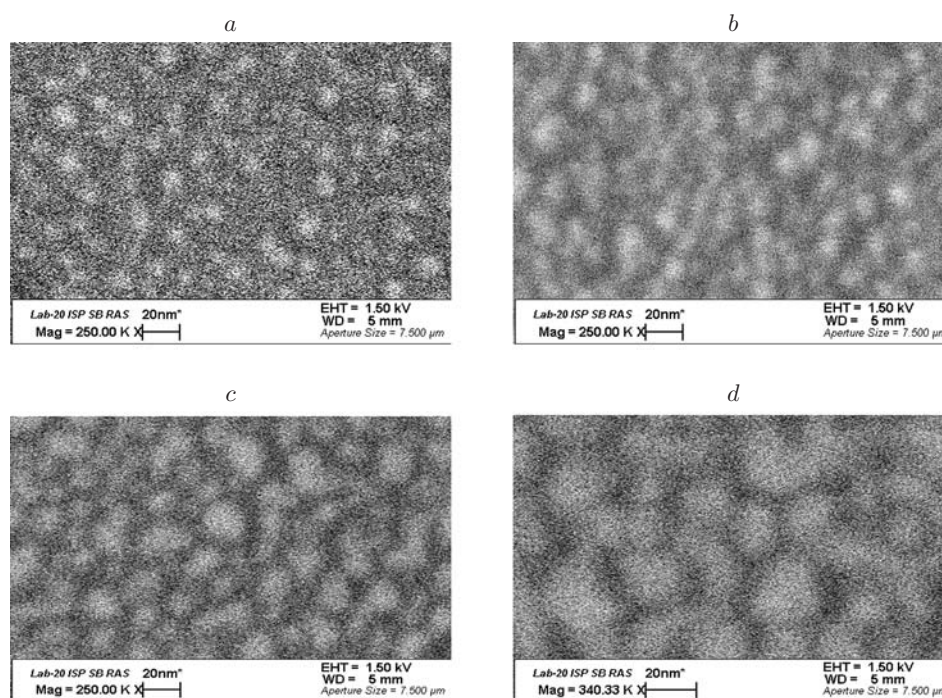


Рис. 1. Полученные с помощью СЭМ изображения плёнок нанокластеров Ag, выращенных на подложках кварца, с эффективной толщиной: 2,5 (*a*), 4,5 (*b*), 5,5 (*c*), 8,5 нм (*d*)

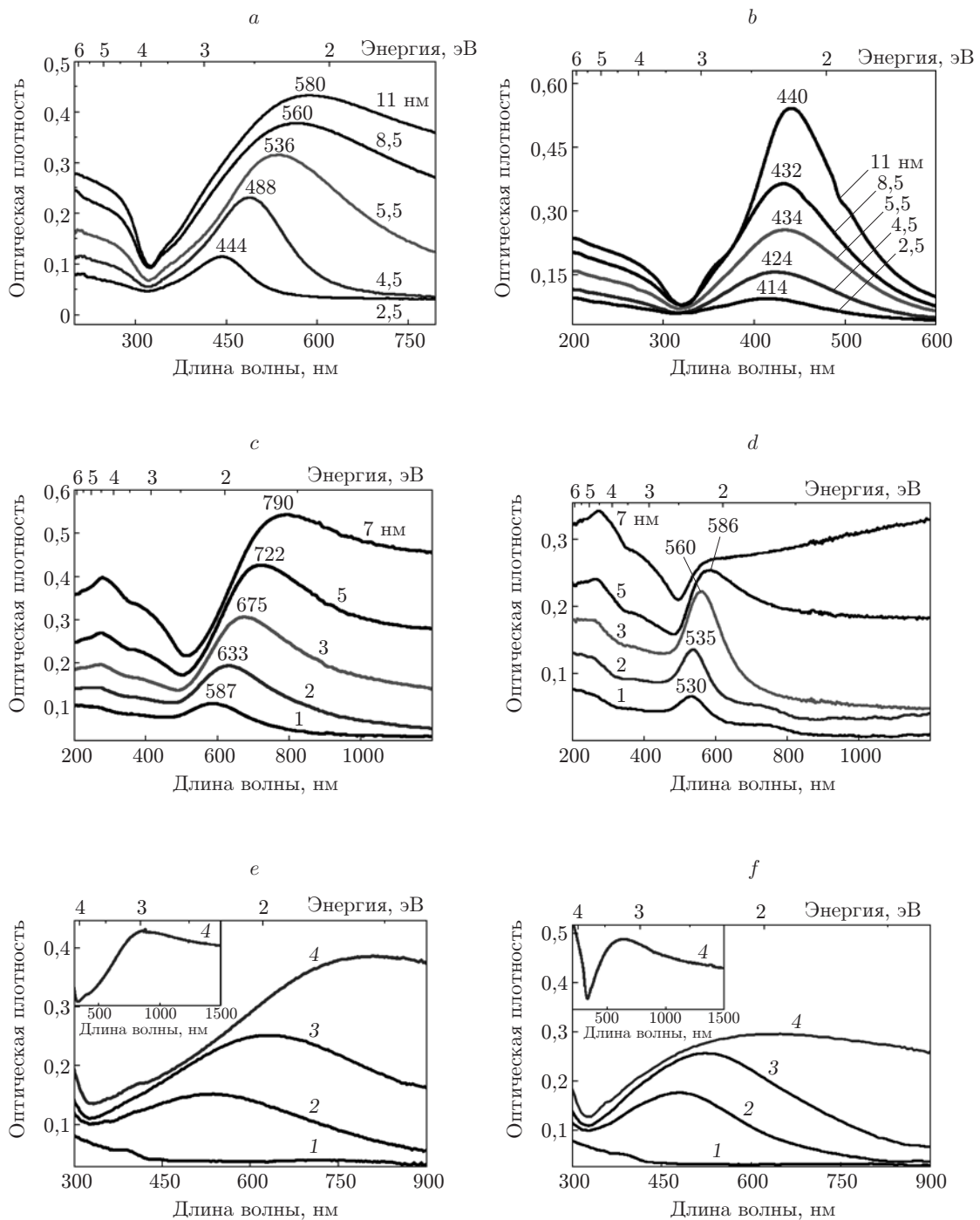


Рис. 2. Спектры поглощения плёнок различной толщины нанокластеров Ag, Au и системы CdS/Ag на подложках кварца: *a, b* — плёнки нанокластеров Ag до и после отжига при 200 °C; *c, d* — плёнки нанокластеров Au до и после отжига при 150 °C; *e, f* — система CdS/Ag до и после отжига при 200 °C. Спектры поглощения НК CdS до и после отжига представлены кривыми 1. Эффективная толщина плёнки Ag составляла величину 4,5, 5,5 и 8,5 нм (кривые 2–4 соответственно)

распределению формы и размера нанокластеров, что проявляется в уменьшении разброса энергии ЛПП в зависимости от номинальной толщины плёнки. На рис. 2, *b* представлены спектры поглощения плёнок нанокластеров Ag, подвергнутых отжигу при температуре 200 °С. Как видно из рисунка, энергия ЛПП меняется в меньших пределах (от 414 до 440 нм).

Аналогичное поведение спектров поглощения демонстрируют нанокластеры Au с той лишь разницей, что энергии ЛПП лежат в красной и ближней инфракрасной спектральных областях. На рис. 2, *c* представлены спектры поглощения плёнок нанокластеров золота с эффективной толщиной, возрастающей от 1 до 7 нм, энергия ЛПП которых меняется от 585 нм (2,1 эВ) до 790 нм (1,56 эВ). Отжиг при температуре 150 °С приводит к синему сдвигу энергии ЛПП в золотых нанокластерах (рис. 2, *d*) и меньшему диапазону изменений энергии ЛПП (от 530 нм (2,34 эВ) до 586 нм (2,12 эВ)). Однако диапазон толщин, в котором плёнки золота проявляют пик ЛПП, ограничен 5 нм, это связано, по-видимому, с тем, что плёнки становятся сплошными и гладкими.

Плёнки нанокластеров металлов могут быть сформированы и на непрозрачной подложке Si, что исключает исследование спектров их поглощения. Вместе с тем считают, что поскольку морфология металлических нанокластеров незначительно зависит от типа подложки, то и энергия ЛПП меняется слабо. Исследование плёнок Au и Pt с помощью АСМ позволило определить размер нанокластеров: для Au величина порядка 10–20 нм, нанокластеры Pt демонстрируют широкий разброс размеров от десятка до сотни нанометров. Ожидается, что энергии ЛПП нанокластеров Au и Pt лежат в красном и ультрафиолетовом спектральных диапазонах [36], что делает их перспективными для наблюдения ГКРС фононами в узкозонных и широкозонных полупроводниковых наноструктурах.

Измерение диэлектрической проницаемости окружающей среды существенно меняет энергетическое положение максимума поглощения, обусловленного ЛПП, что, в свою очередь, может приводить к значительным изменениям интенсивности в спектрах ГКРС. На рис. 2, *e, f* показаны спектры поглощения плёнок НК CdS до и после нанесения плёнок нанокластеров Ag различной толщины. Эффективная толщина плёнок CdS была порядка 5 нм, а толщина плёнок нанокластеров серебра изменялась от 4,5 до 8,5 нм. Как видно из сравнения рис. 2, *e, f* и рис. 2, *a, b*, нанесение нанокластеров Ag на плёнки CdS приводит к значительному красному сдвигу энергии ЛПП (до 810 нм (1,5 эВ)). Отжиг таких структур не существенно (по сравнению с рис. 2, *b*) уменьшает разброс энергии ЛПП в зависимости от эффективной толщины плёнки нанокластеров Ag, что свидетельствует о значительной дисперсии размеров и формы нанокластеров Ag на поверхности наноструктур CdS.

*Гигантское комбинационное рассеяние света оптическими фононами полупроводниковых наноструктур.* Одной из наиболее ранних работ о наблюдении ГКРС явилась [14], в которой сообщалось о значительном усилении моды продольного оптического (ЛО) фонона в свободностоящих нанокристаллах CdS, сформированных по технологии ЛБ, при нанесении на поверхность структуры нанокластеров Ag [37]. На рис. 3, *a* показаны типичные спектры КРС и ГКРС плёнкой НК CdS с эффективной толщиной 4 нм. После нанесения нанокластеров Ag структура подвергалась температурному отжигу при 200 °С. Как видно из рисунка, в спектре КРС образца с НК CdS наблюдается слабый пик вблизи  $300\text{ см}^{-1}$ . Эта линия обусловлена ЛО-фононами, локализованными в НК CdS [38].

Интенсивность данного пика резко возрастает при нанесении кластеров серебра на поверхность НК, что свидетельствует о явлении ГКРС. Более того, в спектрах ГКРС отмечаются обертона ЛО-фононов на частотах, кратных частоте ЛО-фонона, это демонстрирует высокое кристаллическое качество НК CdS, формируемых по методу ЛБ. Следует заметить, что линия ЛО-фонона асимметрична и имеет затянутое низкочастотное крыло. Такой эффект обусловлен проявлением мод поверхностных оптических и поперечных оптических (ТО) фононов в НК CdS [33]. Как было показано в [11, 14], зависимость

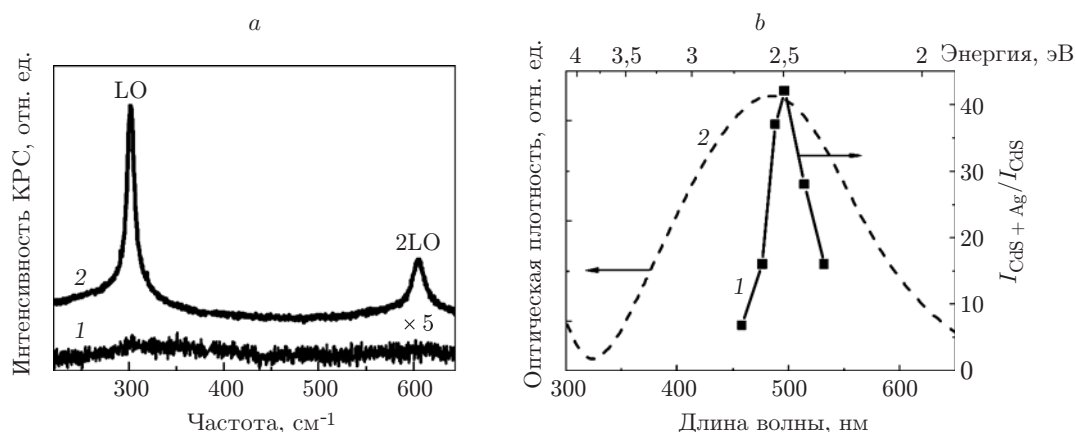


Рис. 3. Результаты экспериментов по КРС и ГКРС образцов с НК CdS: *a* — спектры КРС (кривая 1) и ГКРС (кривая 2) нанокристаллов CdS, записанные при  $\lambda = 496,4$  нм; *b* — коэффициент усиления ГКРС оптическими фонами НК CdS (кривая 1), спектр поглощения нанокластеров Ag (кривая 2)

интенсивности КРС оптическими фонами НК имеет резонансный характер (рис. 3, *b*). Максимум профиля КРС (2,5 эВ) близок к положению максимума поглощения в нанокластерах Ag (2,51 эВ), что свидетельствует о резонансном КРС.

Несмотря на кажущуюся простоту этого явления, эффект ГКРС зависит от материала НК и типа металла и пронаблюдать его удалось для небольшого ряда НК.

Эффект ГКРС оптическими фонами проявляется для НК CuS при нанесении плёнки Ag с последующим отжигом при температуре 150 °С. По данным ВРЭМ (рис. 4, *a*, вставка) НК CuS имеют сферическую форму и размер 6–8 нм. На рис. 4, *a* представлен спектр КРС НК CuS, который демонстрирует основной пик при 472  $\text{cm}^{-1}$  и менее выраженную особенность при 270  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для кристаллического CuS [39]. Интенсивность линий оптических фононов в спектрах ГКРС нанокристаллами CuS увеличивается более

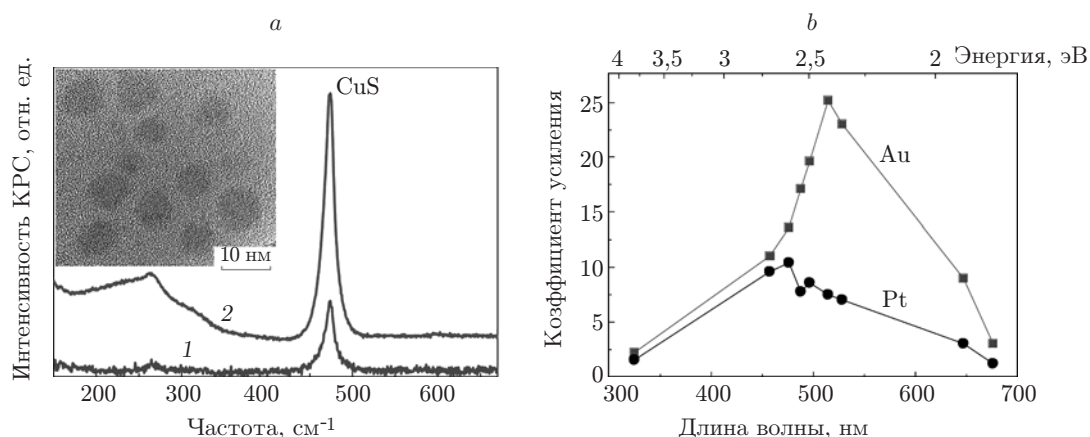


Рис. 4. Результаты экспериментов по КРС и ГКРС образцов с НК CuS: *a* — спектры КРС (кривая 1) и ГКРС (кривая 2) нанокристаллов CuS, записанные при  $\lambda = 514,5$  нм (ВРЭМ-изображение исследуемых НК CuS номинальной толщиной 2 нм показано на вставке); *b* — зависимости коэффициентов усиления ГКРС оптическими фонами НК CuS, сформированными на поверхности Au и Pt, от энергии возбуждения лазера (для наглядности экспериментальные точки соединены прямыми линиями)

чем втрое (3,5 раза). Широкий пик вблизи  $200\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об образовании связей Ag-S при частичном сульфидировании серебра в обычных условиях.

Гигантское КРС оптическими фононами НК CuS было исследовано и при формировании нанокристаллов на поверхности плёнок Au и Pt. Для определения коэффициентов усиления использовались спектры КРС нанокристаллов CuS, нанесённых на поверхность кремния в тех же экспериментальных условиях. Как оказалось, в этом случае эффект ГКРС проявляется отчётливее. На рис. 4, *b* представлены коэффициенты усиления сигнала КРС нанокристаллами в зависимости от длины волны возбуждения. Как видно из рисунка, эти зависимости имеют резонансный характер с максимумами при 2,4 и 2,6 эВ, а коэффициенты усиления превышают значения 25 и 10 для золота и платины соответственно. Следует отметить, что качественные представления об эффекте ГКРС подтверждаются экспериментальными данными, однако максимальное усиление сигнала ГКРС наблюдается для энергии возбуждения, далёкой от предполагаемых энергий ЛПП в металлических нанокластерах.

Ещё более интересными оказались результаты исследования наноструктур широкозонных полупроводников (ZnO, GaN, AlN). В резонансных условиях (при близости энергии возбуждения лазера и энергии межзонных переходов в наноструктурах ZnO, но в отсутствие резонанса с энергией локализованного плазмона в металлических кластерах) усиление КРС модой  $A_1(\text{LO})$  наблюдалось в присутствии кластеров Ag как для кристаллических плёнок ZnO [28], так и для игольчатых наноструктур ZnO [40] и нанокомпозитов КТ ZnO—кластеры Au [25, 26]. При отсутствии резонанса энергии возбуждения лазера и энергии межзонных переходов наблюдался эффект ГКРС поверхностными оптическими фононами НК и НС ZnO [27, 29] и НС и вискером GaN [30, 41].

Как будет показано далее, исследование НК GaN и нанопроволоки AlN также свидетельствует о наблюдении эффекта ГКРС поверхностными (SO) фононами в нерезонансных условиях.

На рис. 5, *a* представлено СЭМ-изображение исследуемых структур с НК размером 20–50 нм. Спектры КРС, измеренные в геометрии обратного рассеяния света при возбуждении лазером с длиной волны  $\lambda = 514,5\text{ нм}$  (рис. 5, *b*), проявляют особенности при 537, 560, 571, 744 и  $754\text{ см}^{-1}$ , которые интерпретированы в соответствии с литературными данными как колебательные моды GaN:  $A_1(\text{TO})$ ,  $E_1(\text{TO})$ ,  $E_2^{\text{high}}$ ,  $A_1(\text{LO})$  и  $E_1(\text{LO})$  [42].

Нанесение нанокластеров Ag на поверхность структуры приводит к уменьшению интенсивности основных линий КРС из-за поглощения света нанокластерами Ag и возник-

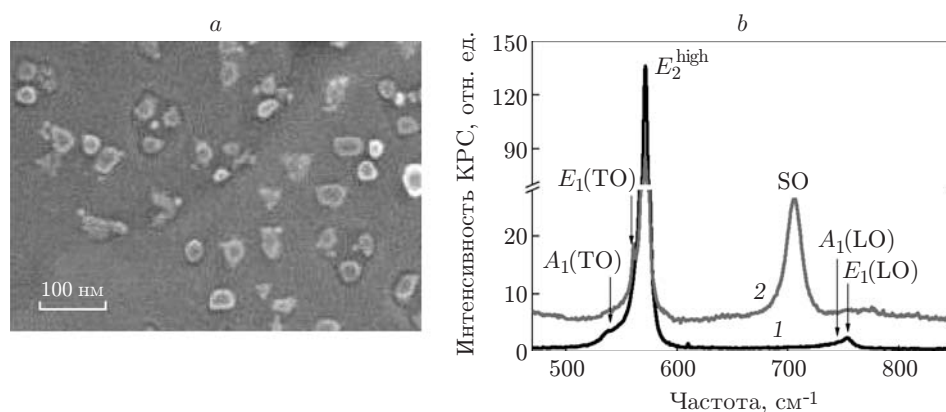


Рис. 5. Результаты исследования наноструктур GaN: *a* — СЭМ-изображение наноструктуры GaN, полученное под углом  $54^\circ$ ; *b* — спектры КРС (кривая 1) и ГКРС (кривая 2) плёнки с НК GaN, записанные при  $\lambda = 514,5\text{ нм}$



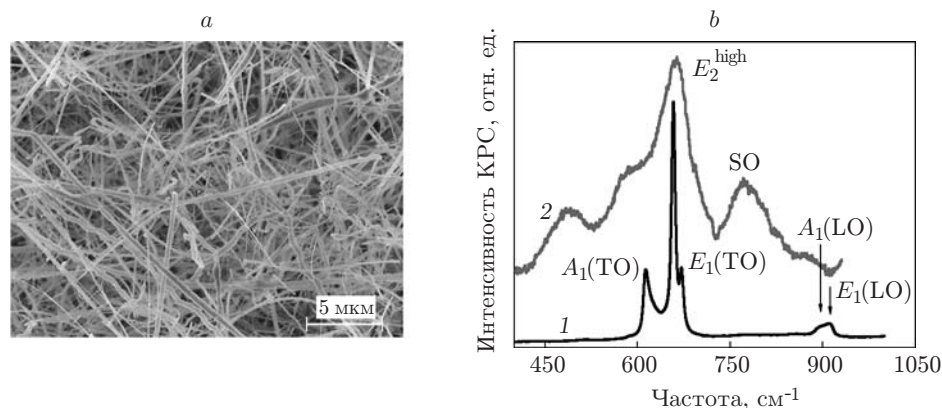


Рис. 6. Результаты исследования наноструктур AlN: *a* — СЭМ-изображение нанопроволок AlN; *b* — спектры КРС (кривая 1) и ГКРС (кривая 2) нанопроволоками AlN, записанные при  $\lambda = 514,5$  нм

новению новой интенсивной линии при  $703\text{ см}^{-1}$ . Эта мода находится между частотами ТО- и LO-фононов в GaN и может быть интерпретирована как SO-мода в НК GaN. Такое заключение согласуется с выводами работы [43] о природе моды при  $710\text{ см}^{-1}$ , наблюдавшейся в спектрах КРС в условиях близких к резонансным.

Нанопроволоки AlN представляют ещё один тип наноструктур, в спектрах ГКРС которых проявляются SO-моды. СЭМ-изображение исследованных наноструктур AlN представлено на рис. 6, *a*. Диаметр нанопроволок AlN, произвольным образом расположенных на подложке, определён по данным СЭМ и составляет величину порядка  $50\text{ нм}$ , а их длина —  $10\text{--}30\text{ мкм}$ . Спектр КРС этой структуры, измеренный при длине волны возбуждения  $514,5\text{ нм}$ , представлен на рис. 6, *b*. Как видно из рисунка, в спектре КРС наблюдается ряд интенсивных линий при  $613, 658, 671, 895$  и  $909\text{ см}^{-1}$ , которые хорошо соответствуют известным колебательным модам  $A_1(\text{TO})$ ,  $E_2^{\text{high}}$ ,  $E_1(\text{TO})$ ,  $A_1(\text{LO})$  и  $E_1(\text{LO})$  [42]. После нанесения нанокластеров серебра на поверхность наноструктуры её спектр КРС кардинально меняется. Основная линия при  $658\text{ см}^{-1}$  (мода  $E_2^{\text{high}}$ ) и мода  $A_1(\text{TO})$  при  $613\text{ см}^{-1}$  существенно уширяются, а слабые линии полностью исчезают. Такое поведение линии в спектрах ГКРС, по-видимому, объясняется тем, что сигнал ГКРС формируется преимущественно из приповерхностной, дефектной области нанопроволок, что приводит к уширению фононных мод. Более того, в спектрах ГКРС возникают две новые линии при  $490$  и  $770\text{ см}^{-1}$ . Первая может быть отнесена к дефектам, связанным со встраиванием атомов кислорода в кристаллическую решётку AlN [44], вторая мода может быть интерпретирована на основе известных литературных данных. В работе [45] теоретически и экспериментально исследованы SO-моды, проявляющиеся в спектрах КРС в «наноостриях» AlN, фактически представляющих собой нанопроволоки переменного диаметра. Согласно проведённым расчётам в рамках модели диэлектрического континуума частоты SO-мод зависят от диаметра нанопроволок. С использованием расчётов [45] была решена обратная задача: по известному значению частоты SO-моды найден диаметр нанопроволоки, составивший  $50\text{ нм}$ . Значение диэлектрической проницаемости окружающей среды взято равным 1. Полученное значение соответствует среднему диаметру, определённому по данным СЭМ, что подтверждает корректность идентификации SO-моды.

**Заключение.** В данной работе исследованы оптические свойства металлических наноструктур и наноструктур металл—полупроводник, а также морфология и спектры поглощения нанокластеров Ag, Au и Pt. Определены энергия ЛПП в зависимости от эффективной толщины плёнки нанокластеров и влияние температурного отжига на энергию

ЛПР. Обнаружено явление ГКРС локализованными и поверхностными оптическими фононами ряда наноструктур вблизи металлических нанокластеров в резонансных и нерезонансных условиях. Это явление открывает перспективы исследования колебательного спектра одиночных наноструктур.

Авторы выражают благодарность проф. Zhe Chuan Feng (Institute of Photonics and Optoelectronics, National Taiwan University, Taipei, Taiwan) и канд. физ.-мат. наук В. Г. Мансурову (Институт физики полупроводников СО РАН, г. Новосибирск, Россия) за предоставленные образцы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Jusserand B., Cardona M.** Raman spectroscopy of vibrations in superlattices // *Light Scattering in Solids V: Superlattices and Other Microstructures* /Eds. M. Cardona, G. Guentherodt. Berlin: Springer-Verlag, 1989. Ser. Topics in Applied Physics. Vol. 66/1. P. 49–152.
2. **Mlayah A., Groenen J.** Resonant Raman scattering by acoustic phonons in quantum dots // *Light Scattering in Solids IX: Novel Materials and Techniques* /Eds. M. Cardona, R. Merlin. Berlin — Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. Ser. Topics in Applied Physics. Vol. 108. P. 237–314.
3. **Milekhin A., Tenne D., Zahn D. R. T.** Quantum dot structures: Raman and infrared spectroscopy // *Quantum Dots and Nanowires* /Eds. S. Bandyopadhyay, H. S. Nalwa. American Scientific Publishers, 2003. P. 375–419.
4. **Овсюк Н. Н., Горохов Е. Б., Грищенко В. В., Шебанин А. П.** Низкочастотное комбинационное рассеяние света на полупроводниковых частицах малого размера // *Письма в ЖЭТФ*. 1988. **47**, № 5. С. 248–251.
5. **Colvard C., Gant T. A., Klein M. V. et al.** Folded acoustic and quantized optic phonons in (GaAl)As superlattices // *Phys. Rev. B*. 1985. **31**, N 4. P. 2080–2091.
6. **Knipp P. A., Reinecke T. L.** Classical interface modes of quantum dots // *Phys. Rev. B*. 1992. **46**, N 16. P. 10310–10320.
7. **Ладанов М. Ю., Милехин А. Г., Торопов А. И. и др.** Интерфейсные фононы в полупроводниковых наноструктурах с квантовыми точками // *ЖЭТФ*. 2005. **101**, № 3. С. 554–561.
8. **Vasilevskiy M. I.** Dipolar vibrational modes in spherical semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B*. 2002. **66**, N 19. 195326.
9. **Raman C. V., Krishnan K. S.** A change of wave-length in light scattering // *Nature*. 1928. **121**, N 3051. P. 619.
10. **Light Scattering in Solids II: Basic Concepts and Instrumentation** /Eds. M. Cardona, G. Guentherodt. Berlin — Heidelberg: Springer-Verlag, 1982. Ser. Topics in Applied Physics. Vol. 50. 251 p.
11. **Milekhin A. G., Yeryukov N. A., Sveshnikova L. L. et al.** Raman scattering for probing semiconductor quantum dot arrays with a low areal density // *Journ. Phys. Chem. C*. 2012. **116**, N 32. P. 17164–17168.
12. **Moskovits M.** Surface-enhanced spectroscopy // *Rev. Modern Phys.* 1985. **57**, N 3. P. 783–826.
13. **Kneipp K., Wang Y., Kneipp H. et al.** Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) // *Phys. Rev. Lett.* 1997. **78**, N 9. P. 1667–1670.
14. **Милехин А. Г., Свешникова Л. Л., Дуда Т. А. и др.** Гигантское комбинационное рассеяние света квантовыми точками CdS // *Письма в ЖЭТФ*. 2008. **88**, № 12. С. 918–921.
15. **Fleischman M., Hendra P. J., McQuillan A. J.** Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // *Chem. Phys. Lett.* 1974. **26**, N 2. P. 163–166.
16. **Schatz G. C., Young M. A., van Duyne R. P.** Electromagnetic mechanism of SERS // *Surface-Enhanced Raman Scattering, Physics and Applications* /Eds. K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp. Berlin — Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. P. 19–46.

17. **Aroca R.** Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy. USA: John Wiley & Sons, 2006. 233 p.
18. **Rycenga M., Cogley C. M., Zeng J. et al.** Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications // *Chem. Rev.* 2011. **111**, N 6. P. 3669–3712.
19. **Schlücker S., Kiefer W.** Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications. USA: Wiley-VCH, 2011. 331 p.
20. **Lee K.-S., El-Sayed M. A.** Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition // *Journ. Phys. Chem. B.* 2006. **110**, N 39. P. 19220–19225.
21. **Hugall J. T., Baumberg J. J., Mahajan S.** Surface-enhanced Raman spectroscopy of CdSe quantum dots on nanostructured plasmonic surfaces // *Appl. Phys. Lett.* 2009. **95**, N 14. 141111.
22. **Lee Y.-B., Lee S. H., Lee S. et al.** Surface enhanced Raman scattering effect of CdSe/ZnS quantum dots hybridized with Au nanowire // *Appl. Phys. Lett.* 2013. **102**, N 3. 033109.
23. **Chursanova M. V., Dzhagan V. M., Yukhymchuk V. O. et al.** Nanostructured silver substrates with stable and universal SERS properties: Application to organic molecules and semiconductor nanoparticles // *Nanoscale Res. Lett.* 2010. **5**, N 2. P. 403–409.
24. **Venugopal R., Lin P.-I., Liu C.-C., Chen Y.-T.** Surface-enhanced Raman scattering and polarized photoluminescence from catalytically grown CdSe nanobelts and sheets // *Journ. Amer. Chem. Soc.* 2005. **127**, N 32. P. 11262–11268.
25. **Wang X., Kong X., Yu Y., Zhang H.** Synthesis and characterization of water-soluble and bifunctional ZnO-Au nanocomposites // *Journ. Phys. Chem. C.* 2007. **111**, N 10. P. 3836–3841.
26. **Shan G., Xu L., Wang G., Liu Y.** Enhanced Raman scattering of ZnO quantum dots on silver colloids // *Journ. Phys. Chem. C.* 2007. **111**, N 8. P. 3290–3293.
27. **Милехин А. Г., Ерюков Н. А., Свешникова Л. Л. и др.** Гигантское комбинационное рассеяние света наноструктурами ZnO // *ЖЭТФ.* 2011. **140**, № 4(10). С. 1125–1133.
28. **Liu C. Y., Dvoynenko M. M., Lai M. Y. et al.** Anomalously enhanced Raman scattering from longitudinal optical phonons on Ag-nanoparticle-covered GaN and ZnO // *Appl. Phys. Lett.* 2010. **96**, N 3. 033109.
29. **Rumyantseva A., Kostcheev S., Adam P.-M. et al.** Non-resonant surface enhanced Raman scattering of ZnO quantum dots with Au and Ag nanoparticles // *ACS Nano.* 2013. **7**, N 4. P. 3420–3426.
30. **Milekhin A. G., Meijers R., Richter T. et al.** Surface enhanced Raman scattering by GaN nanostructures obtained by bottom up and top down approach // *Journ. Phys.: Condensed Matter.* 2006. **18**, N 26. P. 5825–5834.
31. **Wu H.-M., Liang J.-Y., Lin K.-L., Chou C.-C.** Catalyst-assisted growth of AlN nanowires // *Ferroelectrics.* 2009. **383**, N 1. P. 73–77.
32. **Свешникова Л. Л., Репинский С. М., Гутаковский А. К. и др.** Полупроводниковые нанокластеры в матрице пленок Ленгмюра — Блоджетт // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2000. **8**, № 1–2. С. 73–77.
33. **Милехин А. Г., Свешникова Л. Л., Репинский С. М. и др.** Оптические колебательные моды в квантовых точках (Cd, Pb, Zn)S в матрице Ленгмюра — Блоджетт // *Физика твердого тела.* 2002. **44**, № 10. С. 1884–1887.
34. **Milekhin A., Sveshnikova L., Duda T. et al.** Vibrational spectra of quantum dots formed by Langmuir-Blodgett technique // *Journ. Vac. Sci. Technol. B.* 2010. **28**, N 4. P. C5E22–C5E24.
35. **Milekhin A. G., Yeryukov N. A., Sveshnikova L. L. et al.** CdZnS quantum dots formed by the Langmuir-Blodgett technique // *Journ. Vac. Sci. Technol. B.* 2013. **31**, N 4. 04D109.
36. **Bigall N. C., Haertling T., Klose M. et al.** Monodisperse platinum nanospheres with adjustable diameters from 10 to 100 nm: synthesis and distinct optical properties // *Nano Lett.* 2008. **8**, N 12. P. 4588–4592.

- 
37. **Адищев С. В., Дасько М. В., Свешникова Л. Л. и др.** Низкочастотное комбинационное рассеяние света наночастицами серебра // Автометрия. 2013. **49**, № 3. С. 89–95.
  38. **Milekhin A., Friedrich M., Zahn D. R. T. et al.** Optical investigation of CdS quantum dots in Langmuir-Blodgett films // Appl. Phys. A. 1999. **69**, N 1. P. 97–100.
  39. **Isac L. A., Duta A., Kriza A. et al.** The growth of CuS thin films by spray pyrolysis // Journ. Phys.: Conference Series. 2007. **61**. P. 477–481.
  40. **Panda S. K., Jacob C.** Surface enhanced Raman scattering and photoluminescence properties of catalytic grown ZnO nanostructures // Appl. Phys. A. 2009. **96**, N 4. P. 805–811.
  41. **Milekhin A. G., Meijers R., Richter T. et al.** Surface enhanced Raman scattering by GaN nanocolumns // Phys. Status Solidi C. 2006. **3**, N 6. P. 2065–2068.
  42. **Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology — New Series /Eds. O. Madelung, U. Rossler, M. Schulz. Group III. Vol. 41A.** Berlin: Springer-Verlag, 1999. 437 p.
  43. **Li H. D., Zhang S. L., Yang H. B. et al.** Raman spectroscopy of nanocrystalline GaN synthesized by arc plasma // Journ. Appl. Phys. 2002. **91**, N 7. P. 4562.
  44. **Yazdi G. R., Persson P. O. A., Gogova D. et al.** Aligned AlN nanowires by self-organized vapor-solid growth // Nanotechnol. 2009. **20**, N 49. 495304.
  45. **Sahoo S., Dhara S., Arora A. K. et al.** Raman scattering from surface optical phonon in diameter modulated AlN nanotips // Appl. Phys. Lett. 2010. **96**, N 10. 103113.

*Поступила в редакцию 9 июля 2013 г.*

---