

На правах рукописи



Ерюков Николай Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУР ПОЛУПРОВОДНИК-
МЕТАЛЛ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА**

01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:

Милёхин Александр Германович, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Втюрин Александр Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник.

Сапега Виктор Фёдорович, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук

Защита состоится «27» сентября 2016 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 003.037.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, по адресу: 630090, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук и на сайте института: http://www.isp.nsc.ru/comment.php?id_dissert=885

Автореферат разослан «22» августа 2016 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
Доктор физико-математических наук

Погосов Артур Григорьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Физика полупроводников неотъемлемо связана с развитием нанотехнологий. Это обусловлено тем, что нанотехнологии открыли широкие возможности, как для создания, так и изучения полупроводниковых низкоразмерных систем, которые характеризуются измененной зонной структурой в сравнении с объемными полупроводниками. Отличительной особенностью низкоразмерных систем является эффект размерного ограничения движения носителей заряда и фононов, по крайней мере, в одном направлении. Этот эффект приводит к существенной перестройке их электронного и фононного спектров и определяет уникальность электронных, оптических, магнитных, фононных и др. свойств этих систем. Для полупроводниковых наноструктур возникают новые фононные моды и/или происходит сдвиг частот фундаментальных фононных мод. В предельном случае одиночного нанокристалла (НК), эффект сильного размерного ограничения приводит к формированию дискретного фононного спектра. Исследование фононного спектра полупроводниковых наноструктур является актуальным, поскольку, с одной стороны, частотное положение фононных мод, полуширина спектральных линий и зависимость их интенсивности от поляризации возбуждающего излучения позволяют определять целый ряд параметров наноструктур, включая степень кристалличности, элементный состав, механические напряжения и др. С другой стороны, знание фононного спектра крайне значимо при разработке приборов нанoeлектроники, поскольку электрон-фононное взаимодействие определяет процессы рассеяния носителей заряда и, соответственно, рабочие характеристики полупроводниковых приборов.

Одним из методов изучения фононного спектра является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Являясь эффективным, бесконтактным, неразрушающим, метод КРС нашел широкое применение в исследовании фононного спектра полупроводниковых кристаллов. При переходе от полупроводниковых кристаллов к наноструктурам резко уменьшается сечение рассеяния КРС ($\sim 10^{-29}$ см²) [1], что затрудняет экспериментальное исследование их фононного спектра.

Одной из возможностей усиления оптического отклика является использование резонансного КРС (РКРС), при котором энергия возбуждающего излучения совпадает с энергией оптических переходов в исследуемой структуре [2]. РКРС фононами в полупроводниках, в большинстве случаев, характеризуется усилением сигнала с типичным коэффициентом усиления 10^2 и сопровождается появлением прогрессии обертонов.

Известно, что альтернативным подходом является использование эффекта гигантского

комбинационного рассеяния света (ГКРС). Этот эффект заключается в резком увеличении сигнала КРС исследуемого объекта, помещенного вблизи металлических нанокластеров, оптически возбужденных с энергией близкой к энергии локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) [3]. В таких резонансных условиях локальное электромагнитное поле E , в котором находится исследуемый объект, возрастает. Коэффициент усиления ГКРС пропорционален четвертой степени напряженности поля E^4 , причем его значение может достигать величин 10^{14} [4]. Явление ГКРС колебательными состояниями было подробно изучено для органических и биологических веществ, причём достигнутые коэффициенты усиления позволили исследовать малые рассеивающие объёмы вплоть до одиночной молекулы [4]. Несмотря на то, что физические ограничения для наблюдения ГКРС неорганическими материалами отсутствуют, на момент написания диссертационной работы явление ГКРС полупроводниковыми наноструктурами оставалось малоизученным [5, 6].

Цель и задачи исследования

Целью настоящей диссертационной работы является экспериментальное исследование фонованого спектра полупроводниковых наноструктур методом гигантского комбинационного рассеяния света в присутствии ЛППР в сравнении с данными нерезонансного и резонансного КРС.

В качестве объекта исследования был выбран широкий набор НК на основе материалов $A^I B^{VI}$ и $A^{II} B^{VI}$: ZnO, Cu_xS , $Cd_xZn_{1-x}S$ ($x = 0-1$), ZnS/ZnO, CdSe/CdS, сформированные при помощи коллоидной химии, технологии Ленгмюра-Блоджетт, и наностержни (НС) ZnO, выращенные методом газофазной эпитаксии из металлорганических соединений.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать ГКРС оптическими фонами в наноструктурах ZnO и Cu_xS вблизи металлических нанокластеров (Ag, Au и Pt);
2. Идентифицировать новые фоновые моды в наноструктурах, наблюдаемые в спектрах ГКРС и ИК поглощения, на основе их частного положения, полуширины и зависимости от энергии возбуждения;
3. Установить взаимосвязь оптических и структурных свойств полупроводниковых наноструктур и металлических нанокластеров;
4. Исследовать элементный и фазовый состав НК $Cd_xZn_{1-x}S$ и Cu_xS с помощью КРС, включая РКРС и ГКРС.

Научная новизна

1. Впервые наблюдалось явление ГКРС полупроводниковыми наноструктурами ZnO и

Cu_xS вблизи неупорядоченных и упорядоченных массивов металлических нанокластеров;

2. На основе анализа данных ГКРС и ИК поглощения обнаружены и идентифицированы новые фононные моды в наноструктурах ZnO и Cu_xS ;

3. С помощью спектроскопии КРС впервые детально изучен фононный спектр НК $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ и определен их элементный состав при разных температурах отжига;

4. Из совместного анализа данных ГКРС, высокоразрешающей микроскопии и дифракции быстрых электронов установлено влияние температурного отжига ($120\text{--}400^\circ\text{C}$) на фазовый состав НК Cu_xS , которое заключается в формировании трех устойчивых фаз при последовательном превращении CuS в $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ и далее в Cu_2S .

Практическая значимость

1. На основе данных КРС, ИК поглощения и ВРЭМ усовершенствована технология Ленгмюра-Блоджетт для получения полупроводниковых НК высокого кристаллического качества с контролируемым элементом составом, формой, размером и высокой однородностью нанесения;

2. Разработана методика исследования фононного спектра полупроводниковых наноструктур с помощью ГКРС, которая включает в себя:

-формирование неупорядоченных и упорядоченных массивов металлических нанокластеров с заданной энергией ЛППР;

-синтез полупроводниковых НК с помощью технологии ЛБ;

-регистрацию спектров ГКРС системы металл-полупроводник в условиях совпадения энергии возбуждающего излучения с энергией электронных переходов в НК и/или с энергией локализованных поверхностных плазмонов в металлических нанокластерах;

3. Полученные результаты по формированию и исследованию структур с массивами металлических нанокластеров могут быть использованы для разработки ГКРС-сенсоров как органических, так и неорганических соединений малой концентрации.

Положения, выносимые на защиту:

1. Для наноструктур ZnO и Cu_xS , сформированных вблизи нанокластеров Ag и Au , наблюдается явление гигантского комбинационного рассеяния света, заключающееся в усилении интенсивности мод оптических фононов вплоть до 10^3 ;

2. Новые фононные моды, наблюдаемые в спектрах ГКРС и ИК поглощения НК и NC ZnO , являются поверхностными, что подтверждается расчетами, проведенными в рамках модели эффективной диэлектрической среды;

3. Отличие элементного состава нанокристаллов $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, определённого из совместного

анализа данных КРС и оптического поглощения, от его номинального значения уменьшается с увеличением температуры отжига;

4. Отжиг нанокристаллов Cu_xS в диапазоне температур 120–400°C приводит к формированию устойчивых фаз при последовательном превращении CuS в $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ и далее в Cu_2S , что подтверждается данными по ГКРС, высокоразрешающей микроскопии и дифракции быстрых электронов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обеспечивается использованием современных методов исследования, воспроизводимостью результатов и хорошим согласованием экспериментальных и расчетных данных. Основные результаты, полученные в данной работе, докладывались на 12 российских и международных конференциях:

13-ая Международная конференция по формированию полупроводниковых гетерограниц (13th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces), Чехия, 2011. X, XI и XII Российские конференции по физике полупроводников, Нижний Новгород, 2011; Санкт-Петербург, 2013; Звенигород, 2015. Международная конференция и школа по актуальным проблемам полупроводниковой нанофотоелектроники «ФОТОНИКА 2011», Новосибирск, 2011. 4-ая и 5-ая Международная конференция по самоорганизации наноструктур (4th and 5th International Conference on NANO-structures SELF-assembly), Италия, 2012; Франция, 2014. 31-ая Международная конференция по физике полупроводников (31th International Conference on the Physics of Semiconductors), Швейцария, 2012. 40-ая и 41-ая конференции по физике и химии поверхности и границ (40th and 41st Conference on the Physics and Chemistry of Surfaces and Interfaces), США, 2013; США, 2014. 13-ая Европейская конференция по организованным пленкам (13th European Conference on Organised Films), Ирландия, 2013. Всероссийская конференция «Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований» и 4-й Сибирский семинар «Спектроскопия комбинационного рассеяния света» (КР-85), Красноярск, 2013. 5-ый Сибирский семинар «Спектроскопия комбинационного рассеяния света», Новосибирск, 2015.

Личный вклад автора

Основные результаты, описанные в диссертационной работе, получены автором лично. Автор активно участвовал во всех этапах исследований, включая синтез полупроводниковых НК на стадиях сульфидирования и температурного отжига, проведение экспериментов по КРС и поглощению света, обсуждение результатов, выбор теоретических моделей, проведение расчетов и подготовку публикаций.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 29 научных работ: из них – 15 статей в реферируемых научных журналах [1А–15А] и 14 тезисов в трудах российских и международных конференций [16А–29А].

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 141 странице текста, содержит 62 рисунка, 1 таблицу и список литературы из 214 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введение** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость работы, изложены научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. В параграфе 1.1 рассматривается процесс КРС в объемных кристаллах на основе классического и квантово-механического представлений. Обсуждаются особенности КРС оптическими фонами в полупроводниках, возникающие при совпадении энергии возбуждающего излучения с энергией электронных переходов, и дана его интерпретация в рамках каскадной модели рассеяния. Обсуждаются литературные данные по исследованию мод локализованных и поверхностных фононов в полупроводниковых НК, наблюдаемых в спектрах КРС. В параграфе 1.2 приводится описание явления ЛППР в металлических нанокластерах, и обсуждается влияние на энергию ЛППР таких параметров как тип металла, геометрические размеры нанокластера, диэлектрическая проницаемость среды окружения, межкластерное взаимодействие. Излагаются современные представления о явлении ГКРС в рамках электромагнитного и химического механизмов усиления. Приводится обзор литературных данных по ГКРС органическими (родамин БЖ, кристаллический фиолетовый, фталоцианины, ДНК, РНК, белки, клетки) и неорганическими соединениями (полупроводниковые НК и их комплексы с металлами).

Вторая глава посвящена методическим аспектам исследования. В параграфе 2.1 приводится описание технологии синтеза полупроводниковых нанокристаллов ZnO, CuS, Cd_xZn_{1-x}S (x = 0–1), включающей рост пленок Ленгмюра-Блоджетт бегенатов металлов (Cd, Zn, Cu) на твердотельных подложках, сульфидирование полученных структур и последующий температурный отжиг. В параграфе 2.2 представлено описание метода роста НС ZnO при помощи газофазной эпитаксии из металлорганических соединений. В параграфе 2.3

описывается процесс формирования неупорядоченных и упорядоченных массивов металлических нанокластеров на поверхности твердотельных подложек с помощью методов вакуумного испарения и электронно-лучевой литографии (ЭЛЛ), соответственно. В [параграфах 2.4](#) и [2.5](#) описывается принцип работы экспериментальных приборов для измерения спектров КРС и поглощения в видимом и ультрафиолетовом диапазонах спектра.

В [третьей главе](#) содержатся результаты исследования морфологии полупроводниковых и металлических наноструктур оптическими и структурными методами. В [параграфе 3.1.1](#) исследованы структурные свойства наноструктур ZnO двух морфологий: нанокристаллов и наностержней. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что НК ZnO имеют латеральный размер ~ 40 нм и аспектное отношение (высота к латеральному размеру) $1/6-1/10$. С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показано, что наностержни ZnO представляют собой плотноупакованные, преимущественно вертикально ориентированные гексагональные стержни диаметром 40–60 нм и высотой 300–500 нм.

[Параграф 3.1.2](#) посвящён определению структурных и оптических свойств НК $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ во всём диапазоне состава. Анализ гистограмм, полученных на основе данных высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ), показал, что НК $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ в матрице бегеновой кислоты обладают наименьшим размером, который составляет величину 3 нм и менее. Установлено, что отжиг образцов при температуре 200°C (350°C) приводит к увеличению размеров НК до 6 нм (10 нм). Показано, что размер НК и их пространственная плотность (приблизительно $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$) в каждом случае (до и после отжига при 200 и 300°C) практически не зависит от номинального содержания Zn. На основе анализа положения края фундаментального поглощения НК $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, установлено, что энергия межзонных переходов для бинарных полупроводников ZnS и CdS до отжига (4.5 и 3.1 эВ, соответственно) превышает ширину запрещенной зоны для объемных ZnS и CdS, которые составляют 3.7 и 2.5 эВ, соответственно, что свидетельствует о существенном квантово-размерном эффекте. Отжиг НК при 200°C (рис. 1) приводит к уменьшению энергии межзонных переходов до 4 и 2.8 эВ для НК ZnS и CdS, соответственно, что свидетельствует об увеличении их размера. При дальнейшем увеличении температуры отжига до 350°C энергия межзонных переходов оказывается близка к ширине запрещенной зоны объемных ZnS и CdS. В случае НК ZnS энергия межзонных переходов (3.5 эВ) оказалась меньше ширины запрещенной зоны для объемного ZnS. Это может быть вызвано частичным окислением НК ZnS, сопровождаемое образованием ZnO, ширина запрещенной зоны которого составляет 3.35 эВ.

Диаметр НК ZnS и CdS был определен на основании модели, предложенной Брюсом [7] и

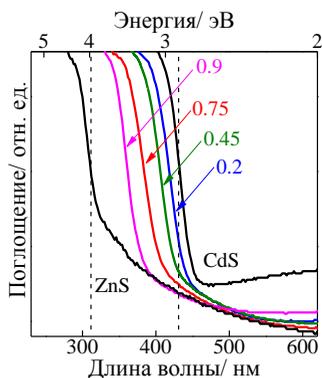


Рис. 1. Спектры поглощения нанокристаллов $Cd_xZn_{1-x}S$ различного номинального состава после отжига при температуре $200^\circ C$.

учитывающей эффект квантового ограничения электрон-дырочной пары в НК сферической формы. Расчеты, проведенные в рамках этой модели, показали, что средний размер НК ZnS и CdS, заключенных в матрице бегеновой кислоты, составил величину 2.7 и 3.3 нм, соответственно. Для НК после отжига при температуре $200^\circ C$ наблюдался сдвиг энергии межзонных переходов в область низких энергий, что приводит к увеличению расчетных значений размера НК до 3.8 и 4.5 нм, соответственно. Дальнейший отжиг НК при $350^\circ C$ сопровождается сдвигом энергии межзонных переходов к значениям энергии переходов в объемных материалах. Рассчитанный размер НК для этого случая превышает 10 нм, и следовательно, эффектом размерного ограничения можно пренебречь. Данные об увеличении размера НК при отжиге, полученные из спектров поглощения, согласуются с данными ВРЭМ.

В параграфе 3.1.3 приведены результаты исследования морфологии и кристаллической структуры НК Cu_xS в процессе температурного отжига. Методом ВРЭМ установлено, что отжиг исходных образцов с НК Cu_xS в диапазоне температур $150\text{--}200^\circ C$ приводит к формированию НК CuS округлой формы среднего размера 7 нм. Анализ межплоскостных расстояний, определенных методом ВРЭМ, показал, что дальнейший рост температуры отжига до $250^\circ C$ и выше приводит к формированию как фаз CuS, так и Cu_2S . Во всем диапазоне температур отжига $120\text{--}400^\circ C$ НК проявляют гексагональную симметрию.

На основе данных дифракции быстрых электронов (ДБЭ) были выявлены три стабильные фазы Cu_xS : CuS, $C_{1.8}S$ и Cu_2S , формирующихся при отжиге $120\text{--}150$, 250 и $350\text{--}400^\circ C$, соответственно. Этот результат хорошо коррелирует с результатом, полученным с помощью ВРЭМ.

Параграф 3.2.1 посвящён экспериментальному определению энергии ЛППР в неупорядоченных массивах нанокластеров металлов. Анализ спектров оптического поглощения (рис. 2) показал, что энергия ЛППР в нанокластерах Ag до температурного отжига изменяются от 2.79 эВ (444 нм) до 2.14 эВ (580 нм). Температурный отжиг приводит к более однородному распределению формы и размера нанокластеров, что проявляется в изменении энергии ЛППР: от 2.82 эВ (440 нм) до 3.0 эВ (414 нм). Аналогичное поведение спектров поглощения демонстрируют нанокластеры Au, с той только разницей, что энергия ЛППР лежит в красной и ближней инфракрасной спектральных областях.

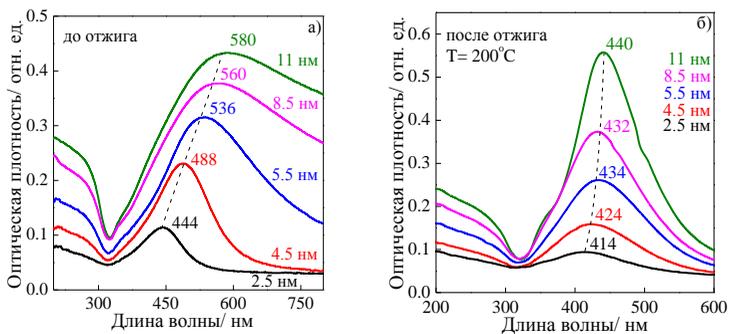


Рис. 2. Спектры поглощения пленок нанокластеров Ag на подложках кварца а)- до и б)- после температурного отжига.

В параграфе 3.2.2 обсуждаются структурные и оптические свойства упорядоченных массивов нанокластеров Au, сформированных с помощью ЭЛЛ. Анализ СЭМ-изображений (рис. 3) позволил установить, что диаметр нанокластеров Au варьируется от 20 до 300 нм для каждого периода. На основе экспериментальных эллипсометрических спектров Ψ и Δ исследуемых структур, в рамках приближения Максвелла-Гарнетта, рассчитаны их спектры экстинкции. На рис. 3 б) представлены спектральные зависимости коэффициента экстинкции для массивов нанокластеров Au периодом 150 нм и разного диаметра. Обнаружено, что с увеличением диаметра нанокластеров Au от 109 до 133 нм длина волны, соответствующая энергии ЛППР, возрастает от 700 нм (1.77 эВ) до 800 нм (1.49 эВ).

С целью проверки функциональности и эффективности полученных подложек ГКРС в качестве тестового материала был выбран органический полупроводник фталоцианин кобальта. На основе анализа спектров КРС и ГКРС ультратонкими плёнками фталоцианина кобальта, установлено, что зависимость коэффициента усиления от размера нанокластеров Au имеет резонансный характер, а максимальный коэффициент усиления наблюдается для кластеров

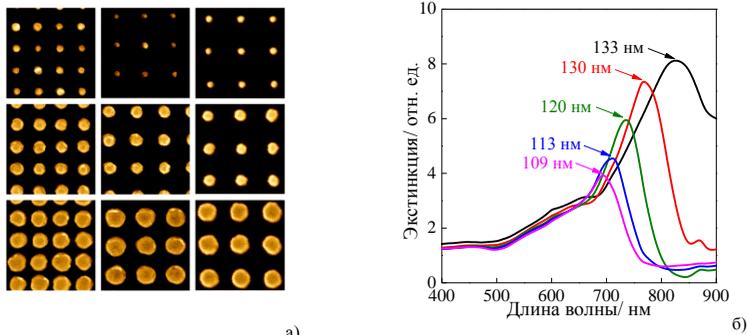


Рис. 3. а)- Типичные СЭМ-изображения ($400 \times 400 \text{ нм}^2$) упорядоченных массивов нанокластеров Au на подложке Si с расстояниями между нанокластерами 110, 130 и 150 нм (левая, средняя и правая колонки, соответственно); б)- Спектры экстинкции массивов нанокластеров Au с периодом 150 нм и различными диаметрами (указаны на рисунке).

размером 50–65 нм в случае массива нанокластеров Au с периодом 150 нм и достигает в максимуме значительной величины ($2 \cdot 10^4$).

Четвертая глава посвящена результатам исследования КРС полупроводниковыми наноструктурами, включая НК ZnO, ZnS/ZnO, ZnO/SiO₂, CdSe/CdS, Cd_xZn_{1-x}S ($x = 0-1$) и HC ZnO. В параграфе 4.1 представлен сравнительный анализ спектров нерезонансного и резонансного КРС оптическими фононами в наноструктурах ZnS и ZnO, и изучены закономерности модификации фононного спектра НК ZnS в зависимости от мощности лазерного излучения и времени его воздействия. Установлено, что в спектре нерезонансного КРС НК ZnS (рис. 4 а) наблюдается слабая линия при 348 см^{-1} , соответствующая моде LO-фононов. Показано, что в спектре нерезонансного КРС НК ZnO (рис. 4 б) проявляется интенсивная мода вблизи 440 см^{-1} и относительно широкая мода при 583 см^{-1} , первая из которых обусловлена фононами симметрии $E_2(\text{high})$, а вторая – $A_1(\text{LO})$ или $E_1(\text{LO})$, соответственно.

Похожим спектром КРС обладают коллоидные НК ZnO/SiO₂ типа ядро/оболочка. Однако, важной особенностью данных спектров является сдвиг частоты LO-фононов от 577 до 573 см^{-1} при увеличении размера ядра от 3.5 до 5.8 нм, соответственно. Наблюдаемое изменение частоты LO-фононов может свидетельствовать о наличии деформации сжатия ядра ZnO, обусловленной оболочкой SiO₂.

В резонансных условиях спектр КРС НК ZnS (рис. 4 а) претерпевает кардинальные изменения, которые заключаются в появлении интенсивной моды LO-фононов вблизи 348 см^{-1} и ее обертона на удвоенной частоте. Дополнительно, в спектре ПКРС НК ZnS наблюдаются

новые слабые моды вблизи 302, 431 и 643 см^{-1} . Наиболее вероятно, что особенность при 302 см^{-1} соответствует моде TO-фононов X-точки зоны Бриллюэна. Согласно правилам отбора эта мода является запрещенной для кристаллов кубической симметрии. Наблюдение запрещенной моды может быть связано со «смягчением» правил отбора для КРС в НК. Аналогичным образом, моды, наблюдаемые вблизи 431 и 643 см^{-1} , были приписаны модам 2LA(X)- или 2LA(L)-фононов и комбинационной моде LO(J)+TO(X), соответственно.

В спектре РКРС НК ZnO (рис. 4 б) наблюдается интенсивная линия при 576 см^{-1} , соответствующая моде LO-фононов симметрии A_1 , и её обертона до девятого порядка. Наличие в спектре большого числа обертонов свидетельствует о высоком кристаллическом качестве НК ZnO.

В параграфе 4.2 проведено исследование спектров КРС LO-фононами в НК $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ во всем диапазоне состава, и изучено влияние температурного отжига на фоннный спектр НК. Обнаружено, что в спектрах КРС (рис. 5) образцов с НК $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ с разным номинальным содержанием Zn, наблюдается линия, соответствующая моде LO-фононов в $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. Установлено, что эта линия проявляет одномодовое поведение, т.е. её частота монотонно изменяется от 302 см^{-1} (LO-фонон в CdS) до 348 см^{-1} (LO-фонон ZnS). Показано, что содержание Zn в НК, установленное как по данным КРС, так и по данным поглощения, систематически меньше его номинального значения, причем отличие уменьшается с ростом температуры отжига. Наиболее сильное отличие между номинальным и установленным содержанием Zn получено в случае НК, заключенных в органической матрице.

В параграфе 4.3 приведены результаты изучения фоннного спектра НК Cu_xS , сформированных в результате отжига образцов температурном интервале 120–150 $^{\circ}\text{C}$. В спектре КРС НК Cu_xS , проявляются две моды вблизи 475 см^{-1} и 270 см^{-1} . Анализ литературных данных

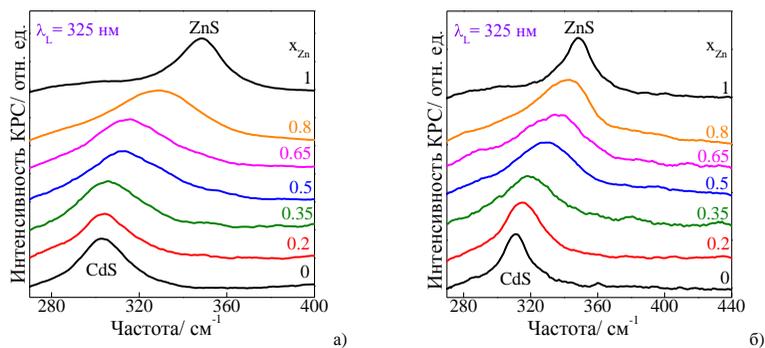


Рис. 5. Спектры КРС нанокристаллов $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ после отжига при а)- 200 и б)- 350 $^{\circ}\text{C}$.

позволил установить, что эти моды характерны для CuS гексагональной симметрии со структурой ковеллина [8], что хорошо согласуется с результатами, полученными нами при помощи ВРЭМ и ДБЭ. Установлено, что отжиг образцов с НК Cu_xS при температурах выше $150^\circ C$ приводит к снижению интенсивности наблюдаемой линии LO-фононов в спектрах КРС, что затрудняет анализ фазового состава НК Cu_xS по спектрам КРС. Поэтому для усиления фоннного отклика НК Cu_xS использовалась спектроскопия ГКРС, для чего НК Cu_xS формировались вблизи нанокластеров Au или Pt на подложках Si.

Пятая глава посвящена результатам исследования ГКРС оптическими фононами в полупроводниковых наноструктурах, включая наноструктур ZnO и Cu_xS . В параграфах 5.1.1 и 5.1.2 изучено явление ГКРС структур с НК и НС ZnO, на поверхность которых были нанесены нанокластеры Ag. Сравнение спектров КРС структур с НК ZnO до и после нанесения нанокластеров Ag представлено на рис. 6. Обнаружено, что в спектре КРС структуры с нанокластерами Ag возникают полосы при 486 и 562 cm^{-1} , интенсивность которых, по крайней мере, на три порядка превышает интенсивность моды E_2 (high), наблюдаемой в спектре КРС той же структуры, в отсутствие нанокластеров Ag (рис. 6, кривая 2). Это свидетельствует о

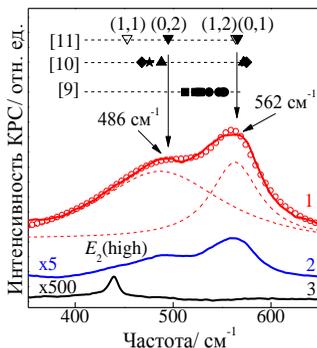


Рис. 6. Спектры ГКРС для структуры с НК ZnO, измеренные при 514.5 (кривая 1) и 488 нм (2). Спектр КРС для этой же структуры ZnO без нанокластеров Ag, записанный при 488 нм, показан для сравнения (кривая 3). Результаты подгонки спектра ГКРС (кривая 1) двумя контурами Лоренца (штриховые линии) представлены светлыми кружками. Рассчитанные в рамках модели [9] значения частот SO-фононов для $l=1, 2, 3, 4$ (частота моды растёт с номером l) для фононов симметрии A_1 и E_1 отмечены, соответственно, светлыми и темными треугольниками. Значения частот SO-фононов, рассчитанные по модели [10] для аспектного соотношения $1/6, 1/8, 1/10$ показаны, соответственно, сплошными треугольниками, звездами и алмазами. Значения частот SO-фононов, рассчитанные по модели [11] для аспектного соотношения $1/10$ показаны, соответственно, темными ($m=0, l=1, 2$) и светлыми ($m=1, l=1, 2$) треугольниками.

наблюдении явления ГКРС. Показано, что модель эллипсоидального НК, материал которого представляет собой анизотропную диэлектрическую континуальной среде, адекватно описывает как эксперименты по ГКРС НК ZnO, так и ИК эксперименты.

В спектре КРС НС ZnO (рис. 7 а, кривая 1) с нанокластерами Ag проявляются новые интенсивные моды вблизи 495 см^{-1} и 569 см^{-1} с полушириной ~ 100 и 50 см^{-1} , соответственно, которые, как показано в главе 4, отсутствовали в спектрах КРС исходных НС. Эти моды были приписаны SO-фононам, образованным от фононов симметрии A_1 , либо E_1 . Возникновение этих интенсивных мод в спектрах КРС в присутствии нанокластеров серебра свидетельствует об эффекте ГКРС в структурах с НС. Для идентификации SO-мод в НС использовалась модель диэлектрической среды в предположении, что НС имеет прямоугольное сечение, дающая простое аналитическое решение для поверхностных мод [12]. Рассмотрение SO-мод в НС прямоугольного сечения приводит к расщеплению SO-моды на симметричную (низкочастотную) и асимметричную (высокочастотную) моды вследствие понижения симметрии НС относительно цилиндрических стержней. В рамках этой модели были рассчитаны частоты мод SO-фононов для НС ZnO для двух наборов параметров (фононы симметрии E_1 и A_1). Предполагалось, что сторона прямоугольника, представляющего собой сечение НС, соответствует среднему размеру НС, определенному из данных СЭМ. Результаты расчета частот мод SO-фононов в зависимости от размера НС приведены на рис. 7 б). Видно, что частоты экспериментально наблюдаемых мод хорошо соответствуют рассчитанным

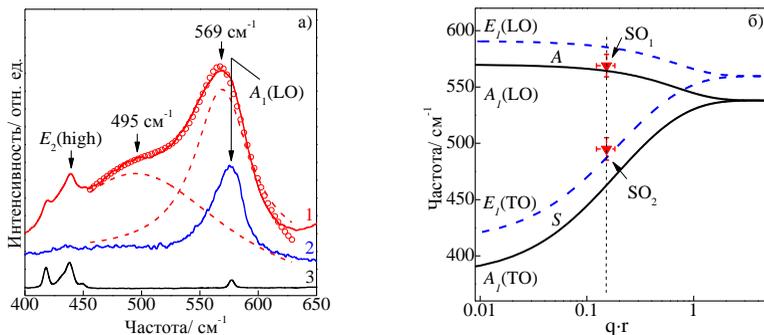


Рис. 7. а)- Спектры ГКРС (кривая 1) и КРС (кривая 3) для структуры с НС ZnO, измеренные при длине волны излучения лазера 514.5 нм . Результаты подгонки спектра ГКРС двумя контурами Лоренца (штриховые линии) представлены светлыми кружками. Для сравнения приведен спектр резонансного КРС для структуры ZnO без кластеров Ag (кривая 2), измеренный при 325 нм ; б)- дисперсия SO-фононов, рассчитанная согласно работе [12] для НС с прямоугольным сечением. Симметричная и асимметричная ветви дисперсии обозначены как S и A. Экспериментальные значения частот SO-фононов показаны треугольниками.

значениям симметричной и асимметричной моде SO-фононов.

В параграфе 5.2.1 изучено ГКРС структур с НК CuS на массивах нанокластеров Au или Pt. Показано, что в спектрах КРС НК CuS (см. рис. 8 а), нанесённых на массивы нанокластеров Au и Pt, интенсивность моды LO-фононов вблизи 474 см^{-1} значительно усилена по сравнению с соответствующим значением этой моды в случае формирования НК CuS на поверхности Si, что свидетельствует о наблюдении эффекта ГКРС. Установлена зависимость коэффициента усиления от длины волны возбуждающего излучения (рис. 8 б). Эта зависимость проявляет резонансный характер с максимумом коэффициента усиления (фактор 25) при энергии возбуждения 2.41 эВ для НК CuS на пленке Au. Максимум профиля ГКРС НК CuS на пленке Pt сдвинут в область высоких энергий, что обусловлено положением энергии ЛППР, которое находится в синей области спектра.

Другой подход для усиления сигнала КРС НК CuS описан в параграфе 5.2.2. Для усиления фоннного отклика НК CuS использовались структуры с упорядоченными массивами нанокластеров Au, сформированными с помощью ЭЛЛ. Показано, что КРС оптическими фононами, обусловленными колебаниями связей S-S в НК CuS, наблюдается от области наноструктуры с НК на массивах Au, и отсутствует в случае нанесения НК на подложку Si. Такое отличие свидетельствует о наблюдении явления ГКРС.

Параграф 5.2.3 посвящён определению фазового состава НК Cu_xS , формирующихся в результате отжига образцов в диапазоне температур $120\text{--}400^\circ\text{C}$ с помощью ГКРС

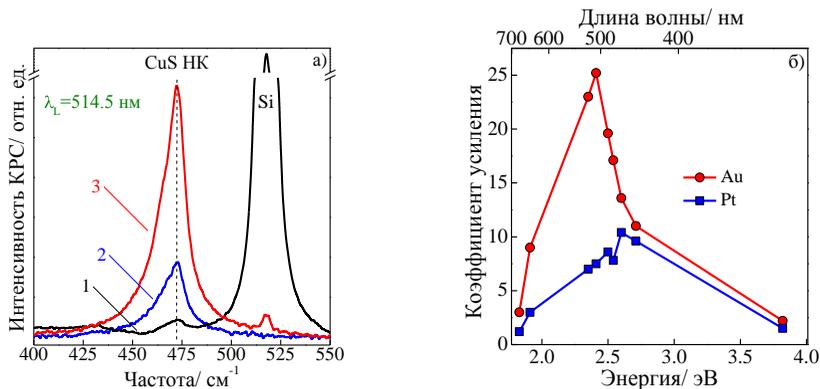


Рис. 8. а)- Спектры КРС НК CuS, отожженных при 150°C , на поверхности Si (кривая 1), Pt (кривая 2) и Au (кривая 3); б)- Зависимость коэффициента усиления ГКРС оптическими фононами в НК CuS, сформированных на поверхности Au и Pt, от энергии возбуждения лазера (для наглядности экспериментальные точки соединены прямыми линиями).

На рис. 9 представлена эволюция спектров ГКРС НК Cu_xS с температурой отжига. Спектры образца, отожженного при температуре 120°C при 300 (77) К, проявляют интенсивную моду, обусловленную колебанием S-S связи вблизи 475 (480) cm^{-1} . Эта мода имеет слабое плечо вблизи 468 (473) cm^{-1} , которое наблюдается во всех спектрах ГКРС НК Cu_xS . Это плечо может быть связано либо с решеточными вакансиями CuS , либо с термической разориентацией связей S-S, аналогично тому, как это происходит в элементной сере. По мере увеличения температуры отжига мода при 475 (480) cm^{-1} уширяется, ее интенсивность уменьшается, а при температуре отжига 190°C эта мода полностью исчезает (рис. 9 а). Более того, две новые моды вблизи 483 (488) cm^{-1} и 492 (496) cm^{-1} появляются последовательно при отжиге в диапазоне температур от 170 до 200°C , соответственно. Интенсивность этих мод резко падает (в 50 раз) с увеличением температуры отжига. Вероятно, что наблюдение этих мод становится возможным только благодаря эффекту ГКРС.

Очевидно, что отжиг НК CuS приводит к удалению атомов серы и формированию основной фазы, обогащенной медью, и неосновной фазы, обедненной медью. В отличие от фаз с высоким содержанием меди ($x = 2, 1.8$), фазы с низким содержанием меди ($x < 1.4$) могут проявляться в спектрах КРС, поскольку характерная колебательная мода S-S связи активна в КРС. Только три фазы Cu_xS ($x = 1, 1.12$ и 1.32) [13] удовлетворяют этому условию, и поэтому, могут проявляться в спектрах КРС, несмотря на доминирование фазы с высоким содержанием меди.

Таким образом, моды вблизи 483 (488) cm^{-1} и 492 (496) cm^{-1} , наблюдаемые в спектрах КРС НК Cu_xS после температурного отжига, были интерпретированы как моды колебания S-S связи в сульфидах, обедненных медью с $x = 1.12$ и 1.32 , соответственно, или в новых метастабильных фазах Cu_xS , обедненных медью, длина связи S-S для которых меньше длины связи в CuS .

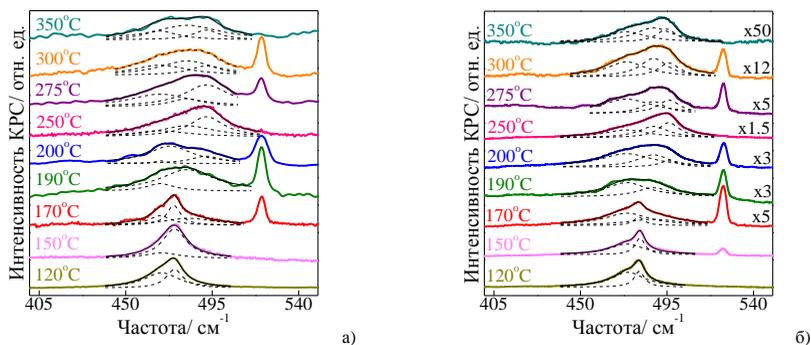


Рис. 9. Спектры ГКРС НК Cu_xS , записанные при длине волны лазерного излучения 514.5 нм при а)- 300 и б)- 77 К.

В **заключении** диссертации сформулированы основные результаты и выводы работы:

1. Обнаружено явление гигантского комбинационного рассеяния света оптическими фононами в нанокристаллах и наностержнях ZnO при нанесении на их поверхность нанокластеров Ag, которое заключается в значительном усилении интенсивности КРС SO-фононами (в 10^3) или приводит к возбуждению новых мод SO-фононов;

2. Показано, что частоты мод SO-фононов исследованных наноструктур ZnO, наблюдаемых как в спектрах гигантского комбинационного рассеяния света, так и спектрах ИК поглощения, находятся в хорошем согласии с частотами, полученными из расчетов, проведенных в рамках приближения эффективной диэлектрической среды;

3. С помощью резонансного и нерезонансного КРС установлен фоннный спектр ряда полупроводниковых наноструктур, включая нанокристаллы ZnO, Cu_xS , $Cd_xZn_{1-x}S$ ($x = 0-1$), ZnS/ZnO, CdSe/CdS и наностержни ZnO, в зависимости от их структурных параметров, определенных с помощью электронной и атомно-силовой микроскопии;

4. Анализ экспериментальных данных по гигантскому комбинационному рассеянию света, высокоразрешающей электронной микроскопии и дифракции быстрых электронов показал, что отжиг НК Cu_xS в диапазоне температур 120–400°C приводит к формированию устойчивых фаз при последовательном превращении CuS в $Cu_{1.8}S$ и далее в Cu_2S . Температурный отжиг при 250°C и выше сопровождается образованием неосновной фазы с $x = 1.12$ и 1.32, соответственно, или новых метастабильных фаз Cu_xS , обедненных медью;

5. На основе сравнения данных по КРС и оптическому поглощению НК $Cd_xZn_{1-x}S$ определено реальное содержание Zn в твердом растворе. Показано, что экспериментально определенное содержание Zn ниже его номинального значения, причем эта разница уменьшается с увеличением температуры отжига образцов;

6. На основе *in situ* мониторинга частотного положения и интенсивности мод LO-фононов в спектрах КРС установлено, что увеличение мощности и времени воздействия лазерного излучения приводит к модификации структуры НК ZnS с образованием НК ZnS/ZnO по типу ядро/оболочка;

7. На основе данных по спектральной микроэллипсомерии, оптическому поглощению в видимом и ультрафиолетовом спектральных диапазонах, электронной микроскопии установлена взаимосвязь структурных параметров металлических нанокластеров с энергией их локализованных поверхностных плазмонов.

Список публикаций по теме диссертации

[1A] Милёхин А.Г. Гигантское комбинационное рассеяние света наноструктурами ZnO / А.Г. Милёхин, Н.А. Ерюков, Л.Л. Свешникова, Т.А. Дуда, Э.И. Зенькевич, С.С. Косоолобов, А.В. Латышев, С. Himcinschi, Н.В. Суровцев, С.В. Адищев, Же Чуан Фенг, Чиа Ченг Ву, Донг Синг Вуу, Д. Р. Т. Цан // *ЖЭТФ* – 2011. – т. 140. – с. 1-9.

[2A] Milekhin A.G. Resonant Raman scattering of ZnS, ZnO, and ZnS/ZnO core/shell quantum dots / A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, C. Himcinschi, E.I. Zenkevich, and D.R.T. Zahn // *Appl. Phys. A.* – 2012. – Vol. 107. – p. 275-278.

[3A] Milekhin A.G. Raman scattering for probing semiconductor nanocrystal arrays with a low areal density / A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, S.S. Kosolobov, A.V. Latsyshev, N.V. Surovtsev, S.V. Adichtchev, C. Himcinschi, E.I. Zenkevich, W.-B. Jian, and D.R.T. Zahn // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116. – p. 17164-17168.

[4A] Milekhin A.G. Surface enhanced Raman scattering by organic and inorganic semiconductors formed on laterally ordered arrays of Au nanoclusters / A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, E.E. Rodyakina, E.S. Sheremet, M. Ludemann, O.D. Gordan, A.V. Latsyshev, and D.R.T. Zahn // *Thin Solid Films* – 2013. – Vol. 543. – p. 35-40.

[5A] Milekhin A.G. CdZnS quantum dots formed by the Langmuir-Blodgett technique / A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, D. Yu. Protasov, A.K. Gutakovskii, S.A. Batcanov, N.V. Surovtsev, S.V. Adichtchev, C. Himcinschi, V. Dzhagan, F. Haidu, and D.R.T. Zahn // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2013. – Vol. 31. – p. 04D109-1-7.

[6A] Dzhagan V. Raman- and IR-active phonons in CdSe-CdS core/shell nanocrystals in presence of interface alloying and strain / V. Dzhagan, M. Valakh, A. Milekhin, N. Yeryukov, V. Dubertret, E. Cassette, T. Pons, D. Zahn // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. – p. 18225-18233.

[7A] Адищев С.В. Низкочастотное комбинационное рассеяние света наночастицами серебра / С.В. Адищев, М.В. Дасько, Л.Л. Свешникова, Н.А. Ерюков, А.Г. Милёхин, В.К. Малиновский, Н.В. Суровцев // *Автометрия* – 2013. – т. 3. – с. 89-95.

[8A] Милёхин А.Г. Гигантское комбинационное рассеяние света полупроводниковыми наноструктурами / А.Г. Милёхин, Л.Л. Свешникова, Т.А. Дуда, Н.А. Ерюков, Н.В. Суровцев, С.В. Адищев, Е.Е. Родякина, А.К. Гутаковский, А.В. Латышев // *Автометрия* – 2013. – т. 5. – с. 100-111.

[9A] Milekhin A. Raman scattering for probing semiconductor nanostructures: from nanocrystal arrays towards a single nanocrystal / A. Milekhin, N. Yeryukov, L. Sveshnikova, T. Duda, S. Kosolobov, E. Rodyakina, A. Latsyshev, C. Himcinschi, V. Dzhagan, W.-B. Jian, and

D. Zahn // AIP Conf. Proc. – 2013. – Vol. 1566. – p. 530-531.

[10A] Гутаковский А.К. Электронно-микроскопические исследования нанокристаллов CuS, сформированных в плёнках Ленгмюра-Блоджетт / А.К. Гутаковский, Л.Л. Свешникова, С.А. Бацанов, Н.А. Ерюков // Автометрия – 2014. – т. 3. – с. 108-111.

[11A] Yeryukov N.A. Synthesis and characterization of Cu_xS (x = 1–2) nanocrystals formed by the Langmuir–Blodgett technique / N.A. Yeryukov, A.G. Milekhin, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, L.D. Pokrovsky, A.K. Gutakovskii, S.A. Batsanov, E.E. Rodyakina, A.V. Latyshev, and D.R.T. Zahn // J. Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118. – p. 23409-23414.

[12A] Dzhagan V. Raman and infrared phonon spectra of ultrasmall colloidal CdS nanoparticles / V. Dzhagan, M. Valakh, C. Himcinschi, A. Milekhin, D. Solonenko, N. Yeryukov, O. Rayevskaya, O. Stroyuk, D. Zahn // J. Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118. – p. 19492-19497.

[13A] Raevskaya A.E. Spectral and luminescent properties of ZnO–SiO₂ core–shell nanoparticles with size-selected ZnO cores / A.E. Raevskaya, Ya.V. Panasiuk, O.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmiy, V.M. Dzhagan, A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, L.L. Sveshnikova, E.E. Rodyakina, V.F. Plyusnin and D.R.T. Zahn // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4. – p. 63393–63401.

[14A] Milekhin A.G. Combination of surface- and interference-enhanced Raman scattering by CuS nanocrystals on nanopatterned Au structures / A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, E.E. Rodyakina, V.A. Gridchin, E.S. Sheremet, and D.R.T. Zahn // Beilstein J. Nanotechnol. – 2015. – Vol. 6. – p. 749-754.

[15A] Milekhin A.G. Surface-enhanced Raman spectroscopy of semiconductor nanostructures / A.G. Milekhin, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, N.A. Yeryukov, E.E. Rodyakina, A.K. Gutakovskii, S.A. Batsanov, A.V. Latyshev, and D.R.T. Zahn, // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures – 2016. Vol. –75. – p. 210-222.

[16A] Milekhin A.G. Enhancement of Raman scattering by ZnO nanostructures / A.G. Milekhin, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, N.A. Yeryukov, S.S. Kosolobov, A.V. Latyshev, N.V. Surovtsev, S.V. Adichtchev, C. Himcinschi, Zhe Chuang Feng, E. I. Zenkevich, D. R. T. Zahn // Book of abstracts of 13th International conference on the formation of semiconductor interfaces – 2011. 3-8 July. Prague, Czech Republic. – p. 17578.

[17A] Milekhin A.G. Resonant Raman Scattering by Semiconductor Quantum Dots / A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, S.S. Kosolobov, A.V. Latyshev, N.V. Surovtsev, S.V. Adichtchev, C. Himcinschi, E.I. Zenkevich, W.-B. Jian, D. R. T. Zahn // Book of abstracts of 13th International conference on the formation of semiconductor interfaces – 2011. 3-8 July. Prague, Czech Republic. – p. 17527.

[18A] Милёхин А.Г. Комбинационное рассеяние света полупроводниковыми квантовыми точками: резонансные эффекты / А.Г. Милёхин, Л.Л. Свешникова, Т.А. Дуда, Н.А. Ерюков, Н.В. Суровцев, С.В. Адищев, С. Himcinschi, D. R. T. Zahn // Тезисы X Российской конференции по физике полупроводников «Полупроводники-2011» – 2011. 19-23 сентября, Нижний Новгород. – с. 120.

[19A] Милёхин А.Г. Комбинационное рассеяние света полупроводниковыми квантовыми точками: от массива к одиночной точке / А.Г. Милёхин, Л.Л. Свешникова, Т.А. Дуда, Н.А. Ерюков, А.К. Калагин, А.И. Торопов, Н.В. Суровцев, С.В. Адищев, С. Himcinschi, D.R.T. Zahn // Тезисы международной конференции и школы по актуальным проблемам полупроводниковой нанофотоники «ФОТОНИКА 2011» – 2011. 22- 26 августа, Новосибирск. – с. 28.

[20A] Yeryukov N.A. Surface-enhanced Raman scattering by organic and inorganic analytes on laterally ordered arrays of Au nanoclusters / N.A. Yeryukov, A.G. Milekhin, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, E.E. Rodyakina, E.S. Sheremet, M. Ludemann, A.V. Latyshev, and D.R.T Zahn // Book of Abstracts of 4th International Conference on NANO-structures SELF-assembly. – 2012. 25-29 June. S. Margarita di Pula, Italy. – p. 26.

[21A] Yeryukov N. A. Semiconductor nanocrystals formed using Langmuir-Blodgett technique: crystal structure & vibrational properties / N. A. Yeryukov, A. G. Milekhin, L. L. Sveshnikova, T. A. Duda, A. K. Gutakovsky, S. A. Batsanov, and D. R. T. Zahn // Book of abstracts of 13th European Conference on Organised Films (ECOF 13) – 2013. 8 -12 July. Cork, Ireland. – p. 09.

[22A] Ерюков Н.А. Гигантское комбинационное рассеяние света нанокристаллами Cu_xS , Н.А. Ерюков, А.Г. Милёхин, Л.Л. Свешникова, Т.А. Дуда, Л.Д. Покровский, А.К. Гутаковский, С.А. Бацанов // Тезисы на всероссийскую конференцию «Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований» и 4-й Сибирский семинар «Спектроскопия комбинационного рассеяния света» (КР-85) – 2013. 26-29 августа. Красноярск. – с. 31.

[23A] Милёхин А.Г., Гигантское комбинационного рассеяние света полупроводниковыми наноструктурами / А.Г. Милёхин, Л.Л. Свешникова, Т.А. Дуда, Н.А. Ерюков, Н.В. Суровцев, С.В. Адищев, Е.Е. Родякина, А.К. Гутаковский, А.В. Латышев // Тезисы на всероссийскую конференцию «Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований» и 4-й Сибирский семинар «Спектроскопия комбинационного рассеяния света» (КР-85) – 2013. 26-29 августа. Красноярск. – с. 36.

[24A] Ерюков Н.А. Исследование фазового состава нанокристаллов Cu_xS с помощью

гигантского комбинационного рассеяния света / Н.А. Ерюков, А.Г. Милёхин, Л.Л. Свешникова, Т.А. Дуда, Л.Д. Покровский, А.К. Гутаковский, С.А. Бацанов // Тезисы на XI российскую конференцию по физике полупроводников – 2013. 16-20 сентября. Санкт-Петербург. – с. 282.

[25А] Милёхин А.Г. ИК спектроскопия квантовых точек CdSe/CdS / А.Г. Милёхин, Н.А. Ерюков, В.Н. Джаган, М.Я. Валах, В. Dubertret, D.R.T. Zahn // Тезисы на XI российскую конференцию по физике полупроводников – 2013. 16-20 сентября. Санкт-Петербург. – с. 285.

[26А] Yeryukov N.A. Surface Enhanced Raman Scattering by Cu_xS Nanocrystals / N.A. Yeryukov, A.G.Milekhin, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, L.D. Pokrovsky, A.K. Gutakovsky, S.A. Batsanov, E.E. Rodyakina, E. Sheremet, A.V. Latyshev, and D.R.T. Zahn // Abstract book of the 41st Conference on the Physics and Chemistry of Surfaces and Interfaces – 2014. 12-16 January. Santa Fe, New Mexico, USA. – p. Tu1150.

[27А] Milekhin A.G. Combination of surface- and interface- enhanced Raman scattering by CuS nanocrystals on nanopatterned Au structures / A.G. Milekhin, N.A. Yeryukov, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, E.E. Rodyakina, E.S. Sheremet, D.R.T. Zahn, Book of abstracts of 5th International Conference on Nano-structures SElf-Assembly – 2014. 7-11 July. Marseille, France. – p. 79.

[28А] Ерюков Н. А. Гигантское комбинационное рассеяние света оптическими фонами в полупроводниковых нанокристаллах CuS на поверхности Au / Н.А. Ерюков, А.Г. Милёхин, Л.Л. Свешникова, Т.А. Дуда, Е.Е. Родякина, А. В. Латышев // Тезисы XII Российской конференции по физике полупроводников «Полупроводники-2015» – 2015. 21-25 сентября. Звенигород. – с. 55.

[29А] Ерюков Н.А. ГКРС нанокристаллами CuS, сформированными на подложке Klarite / Н.А. Ерюков, А.Г. Милёхин, Т.А. Дуда, Л.Л. Свешникова, Е.Е. Родякина, А.В. Латышев // Тезисы 5-ого «Сибирского семинара по спектроскопии комбинационного рассеяния света» – 2015. 28-30 сентября. Новосибирск. – с. 31.

Список цитируемой литературы

[1] Aroca R. Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy / R. Aroca – Chichester: John Wiley & Sons., 2006. – 260 p.

[2] Шорыгин П.П. Резонансное комбинационное рассеяние света / П.П. Шорыгин // ДАН СССР. – 1952. – т. 87. – с. 201-204.

[3] Ченг Р. Гигантское комбинационное рассеяние / Р. Ченг, Т. Фуртака – Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 408 с.

[4] Kneipp K. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) /

K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 78. – p. 1667-1670.

[5] Милёхин А.Г. Гигантское комбинационное рассеяние света квантовыми точками CdS / А.Г. Милёхин, Л.Л. Свешникова, Т.А. Дуда, Н.В. Суровцев, С.В. Адищев, Д.Р.Т. Цан // *Письма в ЖЭТФ* – т. 88. – с. 918-921.

[6] Hugall J.T. Surface-enhanced Raman spectroscopy of CdSe quantum dots on nanostructured plasmonic surfaces / J.T. Hugall, J.J. Baumberg, S. Mahajan // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 95. – p. 141111-1-3.

[7] Brus L.E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state / L.E. Brus // *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 80. – p. 4403-4409.

[8] Ishii M. Anion distributions and phase transitions in CuS_{1-x}Se_x (x = 0–1) studied by Raman spectroscopy / M. Ishii, K. Shibata, and H. Nozaki // *J. Solid State Chemistry* – 1993. – Vol. 105. – p. 504-511.

[9] Menendez E. Vibrational resonant Raman scattering in spherical quantum dots: exciton effects / E. Menendez, C. Trallero-Giner, and M. Cardona // *Phys. Status Solidi B* – 1997. – Vol. 199. – p. 81-94.

[10] Chassaing P.-M. Surface optical phonons as a probe of organic ligands on ZnO nanoparticles: an investigation using a dielectric continuum model and Raman spectrometry / P.-M. Chassaing, F. Demangeot, V. Paillard, A. Zwick, and N. Combe // *Phys. Rev. B* – 2008. – Vol. 77. – p. 153306-1-4.

[11] Fonoberov V. A Polar optical phonons in wurtzite spheroidal quantum dots: theory and application to ZnO and ZnO/MgZnO nanostructures / V. A. Fonoberov and A. A. Balandin // *J. Phys.: Cond. Matter.* – 2005. – Vol. 17. – p. 1085-1097.

[12] Stroschio M.A. Polarization eigenvectors of surface-optical phonon modes in a rectangular quantum wire / M.A. Stroschio, K.W. Kim, M.A. Littlejohn, and H. Chuang // *Phys. Rev. B* – 1990. – Vol. 42. – p. 1488-1491.

[13] Goble R.J. The relationship between crystal structure, bonding, and cell dimensions in the copper sulfides / R.J. Goble // *Can. Mineral.* – 1985. – Vol. 23. – p. 61-67.