01

Рассеяние Бриллюэна–Мандельштама в слабонеупорядоченных наночастицах

© А.Г. Яшенкин,[1,2] О.И. Утесов,[3] С.В. Коняхин[3,4]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,
198504 Старый Петергоф, Санкт-Петербург, Россия
[2]Петербургский институт ядерной физики, Научно-исследовательский центр „Курчатовский Институт“,
188300 Гатчина, Россия
[3]Институт фундаментальной науки,
34126 Тэджон, Корея
[4]Программа по фундаментальной науке, Корейский университет науки и техники,
34113 Тэджон, Корея
e-mail: ayash@mail.ru

Поступило в Редакцию 24 ноября 2024 г.
В окончательной редакции 24 ноября 2024 г.
Принято к публикации 24 ноября 2024 г.

В рамках разработанного ранее общего подхода предпринят сравнительный анализ модельных спектров комбинационного рассеяния света на массивах наночастиц неполярных кристаллов в бриллюэн-мандельштамовском и рамановском каналах. Показано, что рассеяние на акустических фононах может служить комплементарным экспериментальным методом, дополняя рамановское рассеяние как основной источник информации, — в частности, о свойствах поверхности наночастиц.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, акустические фононы, наночастицы, неполярные кристаллы.

DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59853.351-24

Введение

Значительный прогресс, достигнутый за последние два десятилетия в физико-химических исследованиях наносистем и, особенно, во внедрении их многочисленных и разнообразных высокотехнологических приложений, повлек за собой пристальное внимание к разработке надежных способов контроля свойств, возможностей стандартизации и аттестации этих систем. При всем богатстве и разнообразии последних особый интерес представляют нульмерные объекты — наночастицы (см., например, обзор [1] и ссылки в нем), как ввиду относительной простоты их изготовления, — например, в виде квантовых точек (включая полупроводниковые) или кристаллических нанопорошков (таких, как знаменитые наноалмазы, в том числе детонационные), различных суспензий и тому подобных, так и вследствие наличия большого количества ищущих своего приложения экзотических свойств, которые проявляют наночастицы и которые отличают их от макроскопических твердых тел — в первую очередь благодаря большому значению отношения поверхность/объем, а также вследствие размерного квантования ряда физических величин (например, импульса) в этих системах.

Исследование свойств наночастиц и их массивов осуществляется в настоящее время различными методами; при этом особенно многообещающими с нашей точки зрения выглядят оптические методы как неразрушающие, точные и относительно дешевые. В связи с предельно малыми для оптики размерами исследуемых объектов наиболее подходящим является комбинационное рассеяние света, и в первую очередь — эффект Рамана. В частности, недавно разработанный авторами подход к обработке рамановских спектров слабонеупорядоченных неполярных нанокристаллов (в первую очередь, наноалмазов) позволил с высокой точностью извлекать из эксперимента такие параметры, как размер частиц в нанопорошке, их дисперсия, а также форма наночастиц и степень их загрязненности [2,3]. Кроме того, в рамках данного подхода удалось теоретически объяснить известную экспериментальную зависимость 1/L ширины рамановского пика от размеров частиц, наблюдавшуюся ранее Йошикавой [4]. При этом сам масштаб уширений, соответствующих экпериментально наблюдаемым для относительно чистых алмазов, возникал уже за счет включения в рассмотрение беспорядка в форме малой концентрации точечных дефектов (см. также ниже), соответствующей, в частности, экспериментально наблюдаемым значениям концентрации азота и NV-дефектов в алмазных наночастицах. Подгонку экспериментальных данных для частиц в нанометровом диапазоне, сделанную в рамках этого подхода, можно охарактеризовать как очень хорошую (см. ссылки в [5]) и гораздо более качественную, чем сделанную с помощью широко используемого эмпирического метода фононного конфайнмента [6,7].

Что касается рассеяния Бриллюэна-Мандельштама (БМ) в наночастицах, то нельзя сказать, что

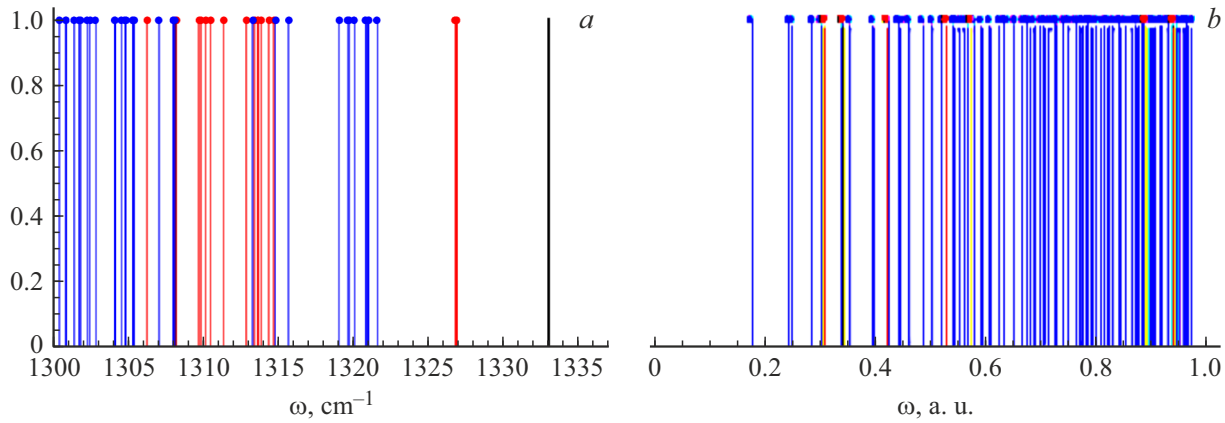


Рис. 1. Рамановский (*a*) (взято из работы [13]) и БМ (*b*) фононные спектры кубической частицы. Красным изображены активные моды, дающие вклад в соответствующие экспериментальные пики. Для рамановского случая структура активных мод богаче, имеют место отдельная высоколежащая мода, дающая 2/3 суммарной интенсивности, и отделенная от нее квазизона, обеспечивающая асимметрию рамановского пика. В случае БМ-спектра сколько-нибудь активных мод несколько, и их свойства обсуждаются в тексте.

соответствующие эксперименты полностью отсутствуют (см., например, [8,9]); вместе с тем, они гораздо менее многочисленны, чем рамановские. Традиционно БМ-рассеяние используется для изучения физико-химической структуры вещества, в то время как эффект Рамана применяется в первую очередь для изучения коллективных возбуждений твердого тела.

Мотивацией для настоящей работы послужили подробные данные статьи [9] по БМ-рассеянию в наночастицах, а также высказанное в работах [8,9] общее суждение о том, что комбинационное рассеяние акустических фононов в наночастицах может быть использовано для их исследования и служить для этой цели, возможно, даже лучше, чем привычный Раман. Нам показалось уместным провести такой же углубленный анализ БМ-спектров, который мы проделали для эффекта Рамана [2,3], и сравнить возможности обоих подходов. Выраженный в форме суждения, результат нашего анализа можно сформулировать следующим образом: в силу специфики БМ-рассеяния оно оказывается полезным в некоторых аспектах, в которых Раман довольно грубо описывает динамику вибрационных мод, и, как следствие, — структуру наночастиц. Поэтому БМ-эксперимент может стать информативным комплементарным методом и, таким образом, совместно с Раманом служить для более полного и детального изучения наночастиц и их массивов.

1. Фононные спектры. „Активные“ и „молчащие“ моды

Мы начнем наш сравнительный анализ с вычисления собственных вибрационных мод для оптического (рамановского) и акустического (БМ) случаев. Уже на самом раннем этапе возникает существенное различие. В рамановском случае собственные моды находятся как в атомистическом (дискретном) варианте теории с помощью метода диагонализации динамической матрицы (DMM) [2], так и в континуальном подходе посредством решения задачи Дирихле для уравнения Клейна–Фока–Гордона в евклидовом пространстве (EKFG) [3] для частицы. Для акустической моды хорошо определенным при произвольной форме частицы остается только первый вариант. Континуальная же теория должна дополняться условиями неймановского типа на радиальную часть производной собственной функции на границе области, где в общем случае происходит перепутывание мод (и поляризаций), а вследствие этого — неоднозначность граничных условий для всех форм частицы, кроме сферической. Поэтому в дальнейшем при вычислениях мы будем в основном пользоваться DMM, позаимствовав, впрочем, терминологию из сферической континуальной задачи. Детали решения математической задачи о колебательных модах сферической частицы в модели упругого континуума, обусловленная симметрийными аргументами номенклатура этих мод, а также приложение данной модели к задаче о рассеянии БМ могут быть найдены в работах [10–12].

В рамках модели „массы на пружинках“ мы численно исследовали простую кубическую решетку со взаимодействием ближайших и следующих за ближайшими соседей. На рис. 1 приведены фононные спектры для рамановской и БМ-задач. Видно, что в обоих случаях спектр довольно богатый. Вместе с тем большая часть собственных частот не дает вклада в оптический отклик, так как их матричные элементы взаимодействия с фотоном, определяемые квадратом модуля собственной функции (или ее производной), проинтегрированной по объему наночастицы, из симетрийных соображений близки к нулю. Рассмотрим, например, спектры активных мод кубической и сферической частиц, изображенные на рис. 2. Только две моды, которые для сферической геометрии

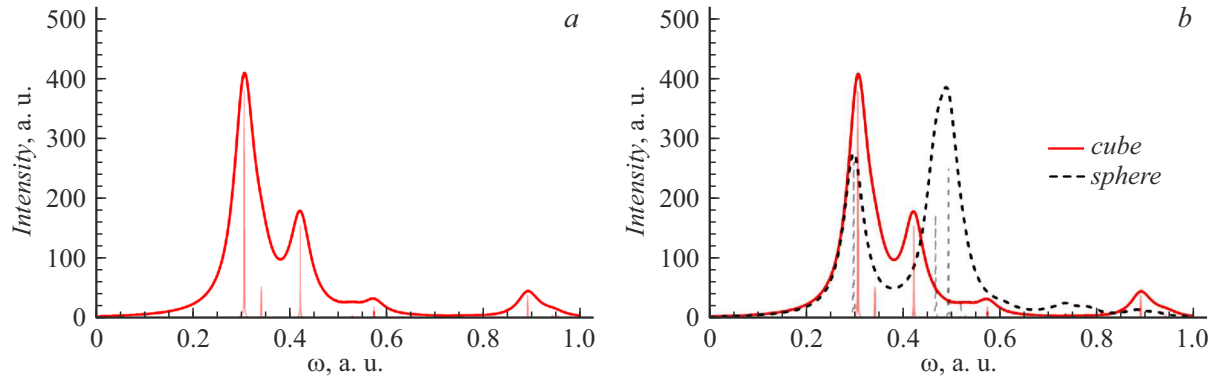


Рис. 2. Активные БМ-моды спектра кубической частицы (красная сплошная линия) (*a*) и сравнение активных мод кубической (красная сплошная линия) и сферической (черная пунктирная линия) частиц (*b*), линии искусственно уширены для наглядности. Дышащая мода в обоих случаях размещается правее квадрупольной. Видно, что положение квадрупольной моды почти не зависит от формы частиц, хотя ее интенсивность несколько спадает с увеличением числа граней. В то же время дышащая мода сдвигается направо, причем ее интенсивность нарастает. Суммарная интенсивность пиков в основном определяется Q-модой как для куба, так и для сферы, но в последнем случае для этого к первому квадрупольному дублету подключается еще и второй.

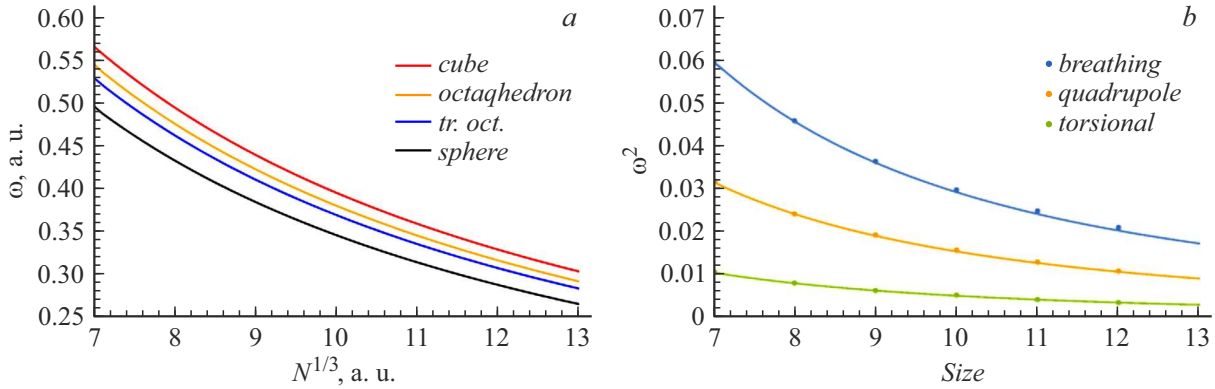


Рис. 3. Зависимость частот активных Q-мод наночастиц от формы (*a*) и размера (кубической) частицы (*b*). Здесь N — объем частицы. Для демонстрации масштаба эффекта размерного квантования и сравнения с рамановским случаем на рисунке *b* также приведена молчащая торсионная мода как самая низкоэнергетическая мода акустического спектра.

частицы отождествляются как первая дышащая (B-мода, breathing mode с азимутальным квантовым числом $l = 0$) и первая квадрупольная (Q-мода, quadrupole mode с $l = 2$) моды колебаний сферы дают существенный вклад в интенсивность, так что другими тремя линиями на рисунке (это сателлиты первых дышащей и квадрупольной мод) в начале можно пренебречь. Ниже мы докажем, что номенклатура собственных мод сферы может быть практически без изменений перенесена на частицы с малым числом граней — по крайней мере, для платоновых и архимедовых тел.

2. Зависимость частот от формы и размера частиц

Легко можно построить аналогичные графики для частиц, имеющих количество граней в промежутке между кубом и сферой. Мы сделали это для частиц в форме октаэдра с числом граней $p = 8$ и усеченного октаэдра с $p = 14$. Мы убедились, что явления, обнаруженные нами на примере куба и сферы (с уменьшением p происходит сближение частот Q-моды и B-моды и перетекание интенсивности из дышащей моды в квадрупольную, наряду с усилением второго квадрупольного дублета) имеют место и при промежуточных значениях p и описываются некоторой функцией, изменяющейся примерно на 12 % с изменением формы, см. рис. 3, *a* (для сравнения — частоты рамановских линий варьируются с формой на 20 %). Иными словами, для несферических частиц описание в терминах мод, присущих, строго говоря, только сфере также имеет смысл, так как эти моды имеют общее симметрийное происхождение. При этом сохраняется тенденция к росту значимости вклада от высших квадрупольных гармоник с ростом числа граней наночастицы.

Другой важной зависимостью, подтвержденной численно, является обратная зависимость частот активных мод от размера частицы L, следующая из акустического

характера этих возбуждений (см. рис. 3, *b*):

$$\omega_{n,l}(L, p) \approx u(p, n, l)a^{-1}(a/L), \qquad (1)$$

где n — главное квантовое число моды, u — ее скорость, a — постоянная решетки, и L — размер наночастицы, для кубической частицы, определенный как длина ребра куба. Отметим, что формула (1) обеспечивает возможность экспериментального определения размера наночастиц по положению БМ-пика.

3. Уширение фононных линий за счет беспорядка

Существенную роль в формировании рамановского пика играли процессы рассеяния оптических фононов на пространственных неоднородностях кристалла. При этом под „беспорядком“ мы понимали и понимаем следующие модельные ситуации: (а) редкие точечные дефекты массы на узлах как сильные (масса дефектного атома сильно отличается от массы углерода), так и слабые. Редкость дефектов (отсутствие интерференции между актами рассеяния на отдельных дефектах) обеспечивается малостью параметра безразмерной силы беспорядка $S \ll 1$ (заметим, что уже значения $S \sim 0.003$ обеспечивают довольно большие ширины рамановского пика, совместимые с экспериментальными); (б) то же, но для точечного дефекта связи между атомами („пружинки“) K_{ij}; (в) протяженные дефекты и резонансные дефекты, но по-прежнему при малом значении $S \ll 1$ за счет малости концентрации. Такие среды мы называем „слабонеупорядоченными“. Очевидно, что эффекты аморфизации алмаза находятся за пределами нашего рассмотрения, так как в последнем случае концентрация неоднородностей есть величина порядка единицы, хотя амплитуда рассеяния на одиночном дефекте может быть и мала.

Довольно сильное затухание фононов в слабонеоднородной среде обеспечивало конечную ширину пика, сопоставимую с экспериментальной [4,13,14]. При этом основной вклад шел от объемного беспорядка, в то время как поверхность наночастиц давала лишь малый сублидирующий вклад [13,14]. Рассеяние на беспорядке исследовалось в работах [13,14] как аналитически, так и численно, и между двумя этими подходами было установлено впечатляющее согласие.

Как же обстоят дела с уширением линий акустических фононов в случае рассеяния БМ? Рассмотрим сначала аналитически рассеяние акустических фононов на точечных дефектах массы, рассеянных в объеме наночастицы. Как и для рамановского рассеяния, необходимо различать две ситуации — случай неперекрывающихся фононных линий и случай непрерывного спектра (где перекрытие осуществляется за счет учета беспорядка), несколько различающихся вычислительными подходами. При разделенных линиях для затухания Γ имеем

$$\Gamma_{nl} \simeq S^{1/2}\,(a/L)^{5/2}\,f(n, l, p),$$

где параметр $S = n_{imp}(\delta m/m)^2$ является мерой силы беспорядка, а f — некоторая функция, зависящая от формы наночастиц и квантовых чисел моды и быстро возрастающая с их ростом от значений порядка единицы для первых квантовых чисел. Здесь n_{imp} — концентрация точечных примесей, взятых для примера в виде примесей замещения с дефектом масс δm относительно массы атомов регулярной решетки m.

В противоположном случае перекрывающихся уровней находим

$$\Gamma_{nl} \simeq S\,(a/L)^4\,g(n, l, p),$$

где g — другая функция из того же класса, что и f.

Мы видим, что, в отличие от оптических фононов (когда было, напомним [13,14], $\Gamma \propto S^{1/2}(a/L)^{3/2}$ для разделенных и $\Gamma \propto S(a/L)$ для перекрывающихся уровней), затухание акустических фононов, возникающее за счет их рассеяния на объемном беспорядке мало, так как оно пропорционально более высоким степеням малого параметра теории a/L. К такому же заключению нас приводит и численный эксперимент, изображенный на рис. 4, *a, b*. На этих рисунках представлена плотность состояний неупорядоченных акустических фононов при двух различных значениях силы беспорядка S — первое из них предельно мало, а второе велико настолько, что уровни оптических фононов при этом его значении уже вовсю перекрывались бы. В нашем же случае более слабый беспорядок выглядит как полностью разделенные уровни, а для второго, большего значения спектр только-только начинает перекрываться при больших квантовых числах. Следовательно, объемный беспорядок слабо влияет на БМ-спектр.

Ситуация существенно изменится, если мы введем в рассмотрение поверхностные дефекты. Этот случай описывается рис. 4, *c*. Мы видим, что уже при относительно небольшой концентрации поверхностных вакансий плотность состояний акустических фононов представляет собой непрерывную функцию (перекрывание уровней). Таким образом, налицо крайне высокая чувствительность БМ-спектров к поверхностному беспорядку при относительно слабой чувствительности к объемному — ситуация, полностью противоположная рамановскому случаю. В этом, как мы полагаем, и состоит польза совместного использования двух методик — они естественным образом дополняют друг друга.

4. Обсуждение результатов

В заключение необходимо упомянуть еще один важный аспект наших исследований. В уже упоминавшейся работе Stehlik с соавторами [9] были предприняты попытки подгонки экспериментальных данных этой группы (в том числе по рамановскому рассеянию в наночастицах) с помощью различных теоретических построений, включая нашу теорию, изложенную в работах [2,3]. По досадной случайности значения параметров для

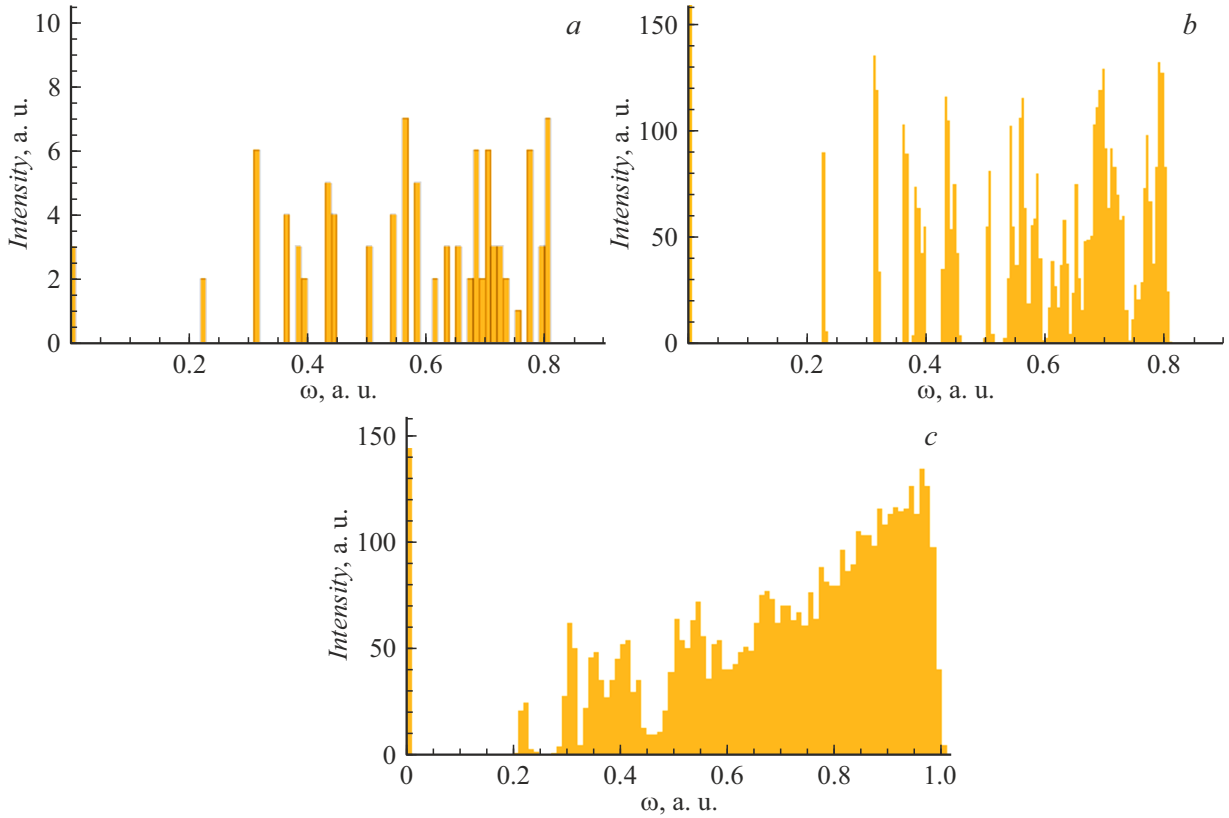


Рис. 4. Плотность состояний слабонеупорядоченных акустических мод в наночастице для случаев объемного слабого (a), довольно сильного ($S = 0.04$) (b) и поверхностного (10 % поверхностных вакансий) (c) беспорядков.

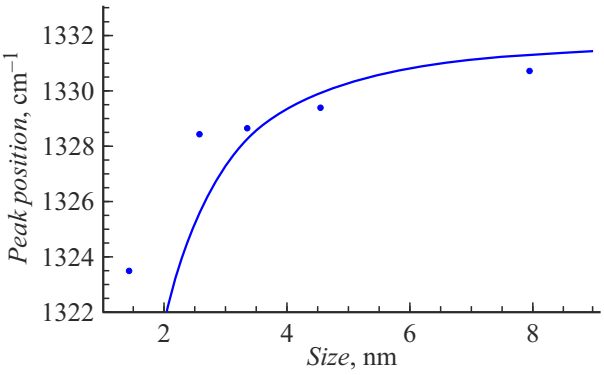


Рис. 5. Подгонка рамановского эксперимента, приведенного в работе [9], с исправленными значениями подгоночных параметров.

подгонки были взяты из ранней работы [15], где (в единственном месте!) они были выписаны с неправильным числовым множителем. На рис. 5 мы приводим подгонку с исправленными значениями параметров, которая гораздо лучше описывает экспериментальную ситуацию работы [9].

Детальному изложению приведенной в настоящей работе теории будет посвящена отдельная большая статья.

Таким образом, мы подробно проанализировали и промоделировали комбинационное рассеяние света на акустических фононах (эффект БМ) в слабонеупорядоченных кристаллических наночастицах, т. е. при низких концентрациях дефектов. Выявлены оптически активные фононные моды (дышащая и квадрупольная), проанализированы зависимости частот и интенсивностей их линий от размеров и формы наночастиц. Показано, что уширение фононных линий этих мод слабо чувствительно к объемному беспорядку в частице, но сильно зависит от поверхностных дефектов. Таким образом, БМ-рассеяние может выступать в качестве комплементарного экспериментального метода исследования наночастиц по отношению к эффекту Рамана.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi. Nature Nanotechnol., **7**, 11 (2012). DOI: 10.1038/NNANO.2011.209

[2] S.V. Koniakhin, O.I. Utesov, I.N. Terterov, A.V. Siklitskaya, D. Solnyshkov, A.G. Yashenkin. J. Phys. Chem. C, **122**, 19219 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b05415
[3] O.I. Utesov, A.G. Yashenkin, S.V. Koniakhin. J. Phys. Chem. C, **122**, 22738 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07061
[4] M. Yoshikawa, Y. Mori, H. Obata, M. Maegawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani. Appl. Phys. Lett., **67**, 694 (1995). DOI: 10.1063/1.11.115206
[5] S.V. Koniakhin, O.I. Utesov, A.G. Yashenkin. Diamond and Related Materials, **146**, 111182 (2024), DOI: 10.1016/j.diamond.2024.111182
[6] H. Richter, Z. Wang, L. Ley. Solid State Commun., **39**, 625 (1981). DOI: 10.1016/0038-1098(81)90337-9
[7] I. Campbell, P.M. Fauchet. Solid State Commun., **58**, 739 (1986), DOI: 10.1016/0038-1098(86)90513-2
[8] F. Kargar, A.A. Balandin. Nature Photonics, **15**, 720 (2021). DOI: 10.1038/s41566-021-00836-5
[9] A. Vlk, M. Ledinsky, A. Shiryaev, E. Ekimov, S. Stehlik. J. Phys. Chem. C, **126**, 6318 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c00446
[10] N. Nishiguchi, T. Sakuma. Solid State Commun., **38**, 1073 (1981). DOI: 10.1016/0038-1098(81)90020-x
[11] M. Fujii, T. Nagareda, S. Hayashi, K. Yamamoto. Phys. Rev. B, **44**, 6243 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevB.44.6243
[12] E. Duval. Phys. Rev. B, **46**, 5795 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.46.5795
[13] S.V. Koniakhin, O.I. Utesov, A.G. Yashenkin. Phys. Rev. B, **102**, 205422 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.205422
[14] O.I. Utesov, A.G. Yashenkin, S.V. Koniakhin. Phys. Rev. B, **102**, 205421 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.205421
[15] A.P. Meilakhs, S.V. Koniakhin. Superlattices Microstruct., **110**, 319 (2017).