

ИК-активные колебательные моды коллоидных квантовых точек CdTe, CdSe, наночастиц ядро/оболочка CdTe/CdSe и эффекты взаимодействия

© Р.Б. Васильев, В.С. Виноградов*, С.Г. Дорофеев, С.П. Козырев*,
И.В. Кучеренко*, Н.Н. Новикова**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

* Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

** Институт спектроскопии Российской академии наук,
141190 Троицк, Московская обл., Россия

E-mail: vvs@sci.lebedev.ru, kuchereno@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 15 мая 2006 г.)

Методами ИК-пропускания и отражения определены частоты колебательных мод квантовых точек CdTe, CdSe и наночастиц ядро/оболочка CdTe/CdSe, синтезированных методом коллоидной химии. Экспериментальный спектр ИК-пропускания нанокристаллов CdTe и CdSe имеет широкий минимум, расположенный между частотами поперечных (TO) и продольных (LO) фононов объемных кристаллов CdTe и CdSe. Частоты мод ансамблей квантовых точек CdTe, CdSe существенно сдвинуты в низкочастотную сторону по сравнению с рассчитанными для изолированных квантовых точек, что объясняется диполь-дипольным взаимодействием между квантовыми точками. Частоты мод структур с наночастицами ядро/оболочка мало отличаются от рассчитанных, что свидетельствует об ослаблении взаимодействия в этих структурах. Это объясняется увеличением в них диэлектрического экранирования.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН „Квантовые наноструктуры“, а также грантов Президента РФ № МК-2000.2005.3 и МК-3232.2005.3.

PACS:78.67.Hc, 78.40.Fy

1. Квантовые точки (КТ) привлекают внимание исследователей из-за их особых свойств, отличных от свойств объемных материалов, а также за счет широких перспектив их применения. КТ можно получать различными способами. Наиболее популярными сейчас являются способы, основанные на использовании явления самоорганизации. Это методы молекулярно-лучевой эпитаксии и коллоидной химии. Последним методом можно синтезировать микрокристаллы, имеющие несколько нанометров в диаметре. Эти нанокристаллы (КТ) характеризуются шириной запрещенной зоны и энергией люминесценции, меняющимися с их размерами. Используя химические методы, можно создавать коллоидные растворы почти сферических наночастиц полупроводников с контролируемыми размерами [1–3].

В настоящее время для исследования структур с КТ чаще всего используются структурные методы, а также метод фотолюминесценции. Реже применяются методы решеточной спектроскопии. Отметим, однако, что эти методы широко применялись ранее для исследования более крупных, микронных, частиц [4]. Методы решеточной спектроскопии (ИК-отражение и комбинационное рассеяние света) позволяют получить ценную дополнительную информацию о таких существенных для физики КТ факторах, как упругие напряжения, границы раздела, форма, состав, структура КТ и взаимодействие между ними.

В настоящей работе исследованы спектры ИК-пропускания и отражения структур с однослойными CdTe, CdSe и двухслойными КТ CdTe/CdSe.

2. Коллоидные нанокристаллы CdTe и CdSe, стабилизированные олеиновой кислотой, синтезировались методом импульсной нуклеации в среде высококипящего растворителя по схеме, аналогичной использованной в [3]. В процессе типичного синтеза для получения олеата кадмия 0.5 mmol ацетата кадмия и 1.5 mmol олеиновой кислоты растворяли в 5 ml дифенилового эфира. Реакционная смесь нагревалась при 140°C в течение часа в непрерывном токе аргона для отгонки воды и уксусной кислоты. Селен и теллур вводили в форме триоктилфосфин халькогенида. Для получения нанокристаллов раствор олеата кадмия в дифениловом эфире нагревали до температуры роста в интервале 140–180°C и быстро инжестрировали 0.5 ml 1M раствора триоктилфосфин халькогена. Рост частиц проводился в течение 5 min, затем реакционная смесь охлаждалась до комнатной температуры. Для осаждения КТ добавляли равное по объему количество ацетона. При получении двухслойных КТ ядро/оболочка CdTe/CdSe на приготовленные нанокристаллы CdTe наращивалась оболочка CdSe при медленном добавлении смеси прекурсоров при 180°C.

Образцы тонких пленок для спектроскопических исследований готовились нанесением нескольких капель золя КТ в гексане на монокристаллическую подложку

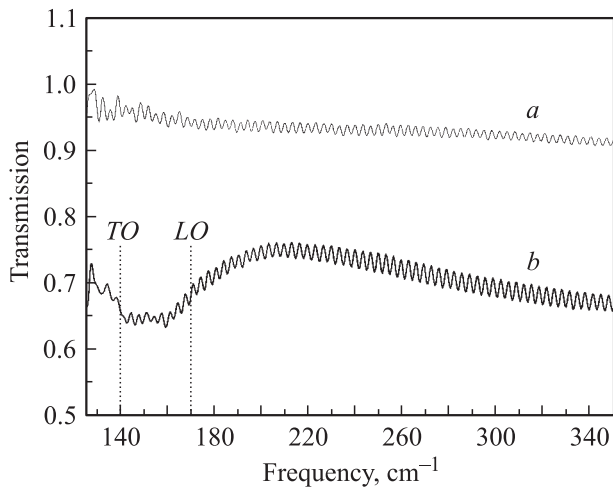


Рис. 1. Спектры ИК-пропускания кремниевой подложки (*a*) и пленки с нанокристаллами CdTe (*b*). Линии *TO* и *LO* отмечают частоты поперечной и продольной мод объемного кристалла.

кремния или арсенида галлия с последующим высушиванием на воздухе. Толщина пленок по результатам профилометрии была порядка $1 \mu\text{m}$.

Исследования на просвечивающем электронном микроскопе [3] показали, что в этих пленках наночастицы представляют собой почти плотно упакованные сферы. Диаметр нанокристаллов CdSe и CdTe, определенный по энергиям фотолуминесценции [3–7], составляет 3–4 nm.

Измерения пропускания и коэффициента отражения проводились в спектральном диапазоне $50\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ на Фурье-спектрометре фирмы Брукер IFS66V/S с разрешением 1.5 cm^{-1} . Образцы представляли собой тонкие пленки, состоящие из наночастиц CdTe, CdSe и CdTe/CdSe размером 3–4 nm, погруженных в олеиновую кислоту. Пленки осаждались на подложки из GaAs и Si и имели матовую шероховатую поверхность. Спектры пропускания измерялись на пленках, осажденных на Si-подложку, поскольку Si прозрачен в области $50\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$.

3. Результаты измерений пропускания пленки с нанокристаллами CdTe диаметром 4.2 nm и Si-подложки при комнатной температуре приведены на рис. 1 (кривые *a*, *b*). Отчетливо видна интерференция на подложке толщиной 0.4 nm. Спектр пропускания имеет широкий минимум между частотами *TO*- (140 cm^{-1}) и *LO*- (170 cm^{-1}) фононов объемных кристаллов CdTe. Центр полосы пропускания соответствует частоте 152 cm^{-1} . На рис. 2, *a* показано пропускание пленки с нанокристаллами CdSe. Широкий минимум пропускания находится между частотами *TO*- (170 cm^{-1}) и *LO*- (210 cm^{-1}) объемных кристаллов CdSe и соответствует частоте 190 cm^{-1} .

Мы также исследовали наночастицы, состоящие из ядра и оболочки. Ядром являлись нанокристаллы CdTe диаметром 4 nm, а оболочкой служил слой CdSe толщиной 1–2 nm. Пропускание пленки с такими наноча-

стицами представлено на рис. 2, *b*. На кривой видны два минимума, соответствующие частотам 151.2 и 188 cm^{-1} .

Коэффициент отражения измерялся на пленках с нанокристаллами CdTe и CdSe, осажденными на подложку GaAs. Коэффициент отражения от подложки GaAs имеет ярко выраженную полосу отражения при $\omega = 273 \text{ cm}^{-1}$, а в области частот решеточных колебаний нанокристаллов CdTe и CdSe он не имеет особенностей. Частотный ход коэффициента отражения от подложки GaAs с нанесенной на нее олеиновой кислотой свидетельствует о том, что олеиновая кислота не имеет полос отражения в интервале частот $100\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$. На рис. 3 приведены результаты анализа спектров отражения пленки с нанокристаллами CdTe. Спектр решеточного отражения подложки GaAs с частотой решеточной *TO*-моды 270 cm^{-1} представлен кривой *a*. Для частот ниже решеточного пика GaAs в области прозрачности подложки ($< 220 \text{ cm}^{-1}$) наблюдается плато на уровне коэффициента отражения $R = 0.32$ с частыми осцилляциями, связанными с проявлением интерференции на подложке GaAs толщиной $400 \mu\text{m}$. Спектр отражения коллоидной пленки с нанокристаллами CdTe на подложке GaAs представлен кривой *b*.

Особенности спектров решеточного отражения и их интерпретация для структур пленка/подложка в случае тонкой пленки ($1\text{--}2 \mu\text{m}$) обсуждались в работе [8]. Основные черты такого спектра напоминают кривую поглощения пленки и легко поддаются математической обработке с использованием дисперсионного анализа. В нашем случае значения коэффициента отражения для кривой *b* на рис. 3 значительно ниже величины $R = 0.32$, что является указанием на частично диффузный ха-

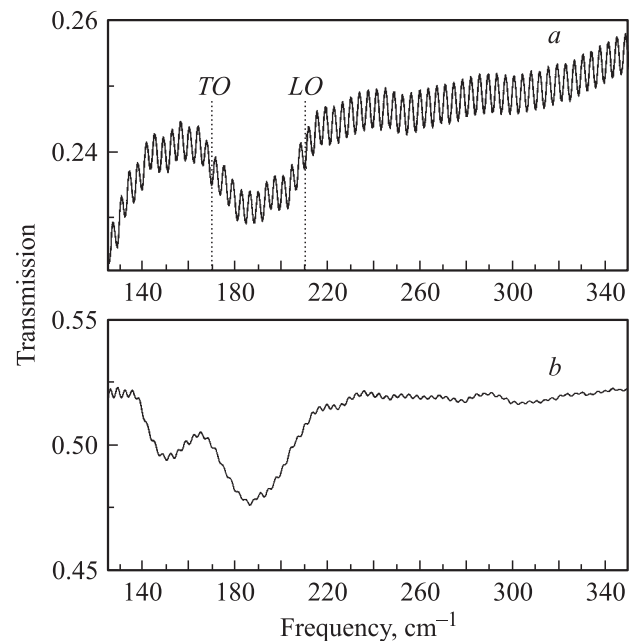


Рис. 2. Спектры ИК-пропускания пленки с нанокристаллами CdSe (*a*) и пленки с наночастицами ядро-оболочка CdTe/CdSe (*b*). Линии *TO* и *LO* имеют тот же смысл, что и на рис. 1, *b*, но для CdSe.

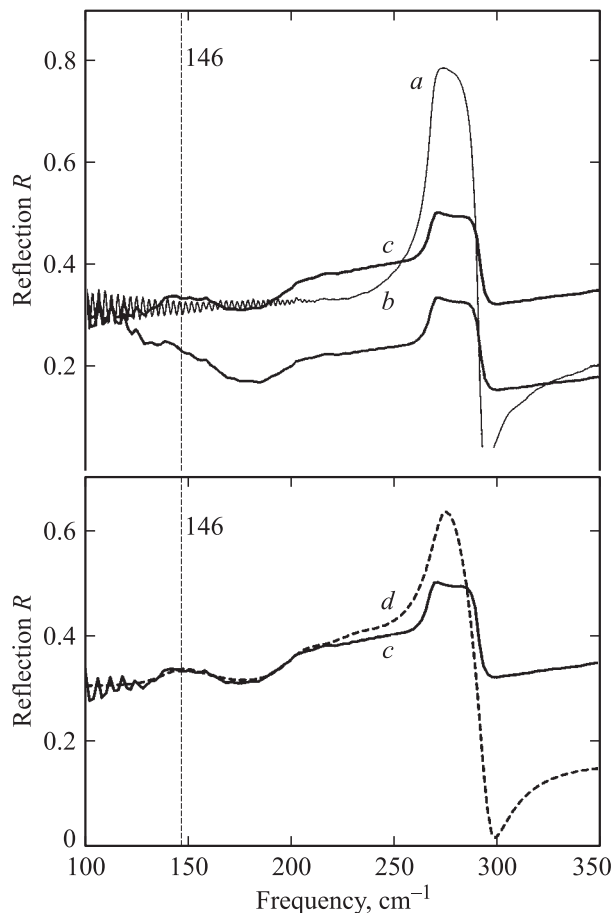


Рис. 3. Спектр решеточного отражения коллоидной пленки с нанокристаллами CdTe на подложке GaAs и его интерпретация. *a* — спектр отражения подложки GaAs, *b* — экспериментальный спектр отражения пленки с нанокристаллами CdTe, *c* — спектр отражения пленки с нанокристаллами CdTe, полученный вычитанием рассеяния на шероховатостях пленки, *d* — интерпретация модифицированного спектра отражения с использованием дисперсионного анализа.

рактически полное отражение света от коллоидной пленки, связанный со сложной морфологией поверхности пленки (поверхность пленки не является ни плоской, ни зеркальной). В спектральном приборе свет, отраженный от плоской зеркальной поверхности образца, полностью фокусируется на приемник излучения параболическим (или сферическим) зеркалом при полном заполнении его апертуры. В случае частично диффузного отражения часть отраженного света проходит вне апертуры приемного фокусирующего зеркала и не фиксируется приемником излучения. Для учета этого незафиксированного отраженного света мы модифицировали спектр отражения от реальной пленки добавлением простой гладкой функции с тем, чтобы поднять спектр отражения в области прозрачности подложки слегка выше уровня $R = 0.32$. Получилась кривая *c* (рис. 3), в которой сохранились спектральные особенности экспериментального спектра отражения (кривая *b*) и которую можно интерпретировать с использованием дисперсионного анализа

(кривая *d*). В результате анализа, подобного проведенному в [8], получено значение частоты колебаний нанокристаллов CdTe в коллоидной пленке $\omega = 146 \text{ cm}^{-1}$. Эта частота значительно превышает частоту *TO*-колебаний объемного кристалла (140 cm^{-1}), но меньше частоты 152 cm^{-1} , найденной в спектрах пропускания. Различие, по-видимому, связано с неточностями, возникающими при исключении диффузного отражения.

Обсудим полученные экспериментально результаты. ИК-излучение взаимодействует с дипольными колебательными модами нанокристаллов. Частоты этих мод можно найти, используя условия непрерывности (квази)электростатического потенциала и нормальной к поверхности (которую считаем сферической) компоненты индукции. Представляя потенциалы внутри и вне поверхности КТ разложениями по сферическим гармоникам, получаем следующее выражение для частот так называемых фрелиховских мод [4]:

$$\omega_F = \omega_{0i} \left\{ \frac{(l+1)\varepsilon_m + l\varepsilon_{0i}}{(l+1)\varepsilon_m + l\varepsilon_{\infty i}} \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

где l — номер гармоники, ε_m — диэлектрическая константа вещества матрицы. Константы $\omega_{0i} = \omega_{TOi}$, ε_{0i} , $\varepsilon_{\infty i}$ характеризуют диэлектрическую функцию нанокристалла (КТ),

$$\varepsilon_i(\omega) = \varepsilon_{\infty i} + (\varepsilon_{0i} - \varepsilon_{\infty i}) / [1 - (\omega/\omega_{0i})^2]. \quad (2)$$

Чтобы получить значения частот колебательных мод двухслойной КТ CdTe/CdSe, нужно применить упомянутые выше граничные условия к двум поверхностям КТ. Получим следующее уравнение:

$$[l\varepsilon_i(\omega) + (l+1)\varepsilon_e(\omega)][l\varepsilon_e(\omega) + (l+1)\varepsilon_m] - \rho l(l+1)[\varepsilon_i(\omega) - \varepsilon_e(\omega)][\varepsilon_m - \varepsilon_e(\omega)] = 0, \quad (3)$$

где функция $\varepsilon_i(\omega)$ совпадает с (2) и характеризует вещество ядра КТ, а $\varepsilon_e(\omega)$ характеризует вещество оболочки и получается из (2) заменой $i \rightarrow e$, $\rho = (R_i/R_e)^{2l+1}$; R_i — радиус ядра; R_e — радиус внешней оболочки КТ. Уравнение (3) представляет собой кубическое уравнение относительно ω^2 ($\omega \neq \omega_{0i}, \omega_{0e}$). Все решения уравнения (3), кроме решений с $l = 0$, зависят от параметра ρ .

Используя (1), значения констант $\varepsilon_0, \varepsilon_{\infty}$ (см. таблицу), значение $\varepsilon_m = 2.5$ для олеиновой кислоты, получим при $l = 1$ частоты фрелиховских мод 158.7 и 194.9 cm^{-1}

Параметры материалов и экспериментальные и теоретические значения ИК-активных частот

Параметр	CdTe	CdSe	CdTe/CdSe
$\omega_{LO}, \text{cm}^{-1}$	171	210	
$\omega_{TO}, \text{cm}^{-1}$	140	175	
ε_0	10.3	8.6	
ε_{∞}	6.9	6	
ω', cm^{-1} (эксперимент)	152	190	151.2, 188
ω, cm^{-1} (теория)	158.7	194.9	147.6, 191.5, 204.2 ($R_i/R_e = 2/4$) 149.1, 188.1, 206.1 ($R_i/R_e = 2/3$)

для однослойных КТ CdTe и CdSe соответственно. Отметим, что эти частоты заметно выше частот минимумов пропускания 152 и 190 cm^{-1} .

Частоты колебательных мод с $l = 1$ двухслойной КТ CdTe/CdSe в олеиновой кислоте в зависимости от параметра ρ представлены на рис. 4. Для значения $R_i/R_e = 2/4$ получим частоты 147.6, 191.5 и 204.2 cm^{-1} . Первые две частоты близки к найденным в эксперименте 151.2 и 188 cm^{-1} , но несколько отличаются от них, причем в разные стороны. Третья, высокочастотная мода слабо взаимодействует с ИК-излучением, так как ее электрическое поле сосредоточено в узком слое оболочки КТ. В эксперименте она не наблюдается. Для значения $R_i/R_e = 2/3$ получим частоты 149.1, 188.1 и 206.1 cm^{-1} . Для этого значения R_i/R_e первые две частоты почти точно совпадают с экспериментальными.

Таким образом, можно заключить, что экспериментальные частоты мод двухслойных КТ ядро/оболочка почти точно совпадают с теоретическими, а наблюдаемые частоты мод однослойных КТ существенно ниже теоретических. Причинами такого различия могут быть более рыхлая по сравнению с объемной структура КТ [9], растягивающие напряжения со стороны материала матрицы [10] и, наконец, взаимодействие между колебаниями различных КТ. Первые две причины следует отбросить, так как они приводили бы к аналогичному понижению частот как однослойных, так и двухслойных КТ. Оценим эффект взаимодействия между колебательными модами КТ. Для этого используем интерполяционную формулу, связывающую частоты колебаний ω_F изолированных и ω'_F взаимодействующих КТ,

$$\omega_{Fi}^2 = \omega_F^2 + x(\omega_i^2 - \omega_F^2), \quad (4)$$

где x ($0 \leq x \leq 1$) — доля объема, занимаемого веществом КТ; $i = TO, LO$ для поперечных и продольных колебаний соответственно. Поскольку точно определить x из эксперимента трудно, решим обратную задачу: используя значения ω'_F и ω_F , найдем x . Для КТ CdSe, полагая $\omega'_F = 152 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_F = 158.7 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i = \omega_{TO} = 140 \text{ cm}^{-1}$, получим $x = 0.37$. Для КТ CdTe, используя значения $\omega'_F = 190 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_F = 194.9 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_i = \omega_{TO} = 175 \text{ cm}^{-1}$, получим $x = 0.27$. Отметим, что оба значения меньше значения $x_c = 0.74$, которое получается при плотной упаковке шаров. Учитывая, что $x/x_c = (R/R_c)^3$, где R_c — радиус КТ, соответствующий плотной упаковке шаров, можно оценить средний зазор между КТ по формуле $d = 2(R_c - R) = 2R[(x/x_c)^{1/3} - 1]$. Полагая $R = 2 \text{ nm}$ для КТ CdTe и $R = 1.5 \text{ nm}$ для КТ CdSe, получим для величин зазоров $d = 1.03$ и 1.19 nm соответственно. Таким образом для величин x и d получаются разумные значения.

Что касается близости значений рассчитанных и экспериментальных мод в двухслойных КТ, то ее можно объяснить относительно слабым взаимодействием между колебаниями таких КТ. Ослабление взаимодействия в этом случае возникает из-за экранирования электрического поля, обусловленного колебаниями одного компонента КТ, относительно большой (по сравнению

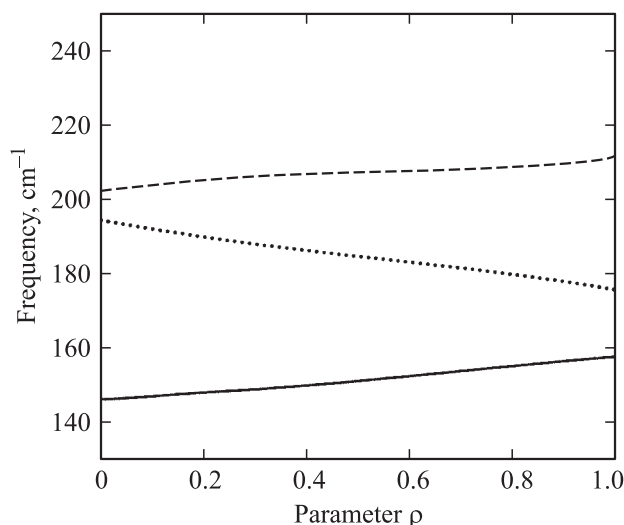


Рис. 4. Рассчитанные частоты ИК-активных мод наночастицы ядро/оболочка CdTe/CdSe в зависимости от параметра ρ . $\rho = (R_i/R_e)^{2l+1}$, R_i — радиус ядра, R_e — радиус внешней оболочки КТ, l ($l = 1$) — номер сферической гармоники.

с таковой для олеиновой кислоты) диэлектрической проницаемостью другого компонента.

Итак, на основе анализа спектров ИК-пропускания и отражения ансамбля КТ в коллоидном растворе олеиновой кислоты (CdTe, CdSe и двухслойных ядро/оболочка CdTe/CdSe) определены значения частот колебательных мод. При сравнении экспериментальных частот колебаний однослойных КТ с рассчитанными для изолированных КТ сделано заключение о значительном колебательном взаимодействии между такими КТ. По сдвигам частот, обусловленных этим взаимодействием, оценены зазоры между КТ. Сделан вывод о существенном экранировании колебательного взаимодействия между двухслойными КТ. Частоты колебательных мод двухслойных КТ рассчитаны с учетом их зависимости от отношения радиусов слоев.

Список литературы

- [1] A.P. Alivisatos. J. Chem. Phys. **100**, 13 226 (1996).
- [2] M.V. Artermyev, A.I. Bibik, L.I. Gurinovich, S.V. Gaponenko, U. Woggon. Phys. Rev. B **60**, 1504 (1999).
- [3] R.B. Vasiliev, S.G. Dorofeev, D.N. Dirin, D.A. Belov, T.A. Kuznetsova. Mendeleev Commun. **14**, 169 (2004).
- [4] R. Ruppin, R. Englman. Rep. Prog. Phys. **33**, 149 (1970).
- [5] Yuri T. Didenko, Kennet S. Suslick. J. Am. Chem. Soc. **127**, 12 196 (2005).
- [6] X. Peng, J. Wickham, A.P. Alivisatos. J. Am. Chem. Soc. **120**, 5343 (1998).
- [7] W.W. Yu, Y.A. Wang, X. Peng. Chem. Mater. **15**, 4300 (2300).
- [8] Л.К. Водопьянов, С.П. Козырев, Ю.Г. Садофьев. ФТТ **41**, 982 (1999).
- [9] A.V. Baranov, Yu.P. Rakovich, J.F. Donegan, T.S. Perova, R.A. Morre, D.V. Talapin, A.L. Rogach, Y. Masumoto, I. Nabiev. Phys. Rev. B **68**, 165 306 (2003).
- [10] B.W. Meulenber. Phys. Rev. B **70**, 235 311 (2004).